

文章编号: 1007-5461(2001)03-0217-04

非标准情况下衰荡光谱的理论分析

聂劲松^{1,2}, 张为俊¹, 杨 颀¹, 王 沛¹,
程 平¹, 邵 杰¹, 葛传文¹, 胡欢陵¹

(1 中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室, 合肥 230031);

(2 解放军电子工程学院光电子教研室, 合肥 230037)

摘 要 本文研究了当激光脉冲线宽远大于被测吸收物质的吸收线宽时, 衰荡光谱满足的规律, 以及在这种情况下, 测量灵敏度的大小。

关键词 衰荡光谱; 线宽; 灵敏度

中图分类号: O433.5 **文献标识码**: A

1 引言

衰荡光谱是一种新的光谱学方法, 它可应用于对原子、分子和自由基的定量测量, 同其他光谱学方法相比, 它有灵敏度高, 不受激光能量起伏影响等特点, 这种方法最初是由 O'Keefe 和 Deacon 在 1988 年提出的^[1], 其原理为: 一个激光脉冲被注入由两块高反射镜组成的含有被测物质的腔中, 激光脉冲在腔中来回反射, 其能量变化可由一块高反镜后的光探测器测量, 激光在腔内可以反射数千次, 吸收长度可达几千米, 由于测量的是光脉冲在腔内的相对衰减速率, 这样就避免了光源能量起伏对测量的影响, 使用这种方法可测量的物质的吸收系数最低可达到 10^{-7} ^[2]。

衰荡光谱虽然在很多领域内应用得很成功, 但其对激光脉冲的线宽、衰荡腔的纵模结构以及被测物质的吸收线宽之间的关系要求很严。对此, Piotr Zalicki 有详细的讨论^[3], 他的结论是要使光脉冲的能量衰减满足指数规律的比尔定律, 必须要求激光线宽小于吸收物质的吸收线宽, 以保证在激光线宽范围内, 物质对激光的吸收系数可近似看成一个常数, 当这一条件不能被满足时, 衰荡信号不再满足指数规律, 比尔定律失效。由于在实际情况下绝大多数物质吸收峰的半宽为 GHz 量级, 而脉冲激光器的输出线宽一般比它要大近两个量级 (只有极少数脉冲激光器线宽可做到 GHz 量级), 虽然使用标准具可以压缩线宽, 但要把线宽压缩到某一特定数值却难以做到, 因此激光线宽大于吸收峰宽度这一实际问题严重制约了衰荡光谱在很多领域的应用。文献 [5] 虽提出双指数方法对激光线宽大于被测物质吸收线宽时的衰荡光谱进行处理, 并认为测量灵敏度将降低, 但他们没有具体推导此时衰荡信号满足的规律和测量灵敏度的定量大小, 我们将满足比尔定律的衰荡光谱称为标准情况下的衰荡光谱, 将不满足比尔定律的衰荡光谱称为非标准情况下的衰荡光谱, 本文具体推导了非标准情况下衰荡信号的变化规律, 并定量地给出了测量灵敏度。

2 理论分析

2.1 衰荡光谱规律

激光信号在腔内来回振荡时, 对能量造成衰减的因素有两个: 一是前后反射镜的透射损耗; 二是腔内被测物质对激光的吸收。

反射镜的透射损耗当反射率接近于 1 时, 可以证明其对脉冲强度的影响可近似为一指数规律^[3], 即:

$$I(t_0 + \Delta t) = \exp[-2c\Delta t(1 - R)/L]I(t_0). \quad (1)$$

上式中 I 表示激光脉冲能量, c 表示光速, R 表示反射镜反射率, L 表示衰荡腔长度。

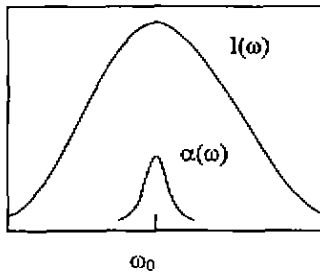


Fig.1 The relationship of laser pulse line width and absorption line width on the abnormal condition of CRDS

对于腔内物质的吸收, 我们考虑的激光线宽与物质的吸收峰之间的关系如图 1 所示, 即物质的吸收线宽远小于激光线宽, 绝大多数的脉冲激光器与大多数吸收物质的吸收峰都满足这一关系。

为了推导方便, 我们用一矩形来代替吸收峰, 矩形宽度为吸收峰半高全宽 $\Delta\omega$, 高度为吸收峰中心高度 $\alpha(\omega_0)$, 由于 $I(\omega)$ 的宽度比 $\alpha(\omega)$ 的宽度大得多, 我们假设在 $\Delta\omega$ 的范围内 $I(\omega)$ 的变化不大, 可用 $I(\omega_0)$ 来表示。由于我们考虑的是激光线宽比被测物质吸收线宽宽得多的情况, 这种近似带来的误差是可以忍受的。

激光线型 $I(\omega)$ 可分为两部分, $\Delta\omega$ 内的能量 $I(\omega_0)\Delta\omega$ 受两个衰减因素影响, 即反射镜透射和物质吸收, $\Delta\omega$ 外的能量 $(I_0 - I(\omega_0)\Delta\omega)$ 只是受反射镜透射衰减影响, I_0 表示激光脉冲总能量。

由此可写出下式:

$$I(t) = [I_0 - I(\omega_0)\Delta\omega] \exp[-2c(1 - R)t/L] + I(\omega_0)\Delta\omega \exp[-2c(1 - R)t/L - \alpha t]. \quad (2)$$

上式中 I_0 表示初始时刻的激光脉冲强度, 又由:

$$I(\omega_0)\Delta\omega \approx I_0\Delta\omega/\Delta\omega', \quad (2)$$

并假设 $t = \tau, I = I_0/e$, 即假设衰荡时间为 τ 。由 (2) 式可解出被测物质的吸收系数为:

$$\alpha = -\ln\{1 + [e^{2c(1-R)\tau/L} - 1]\Delta\omega'/\Delta\omega\}/e\tau. \quad (3)$$

即当激光脉冲线型参数 $\Delta\omega'$ 和被测物质吸收线型参数 $\Delta\omega$ 已知时, 衰荡光谱仍然能得到定量的结果, 由 (3) 式可得出被测物质的吸收系数, 由吸收系数及被测物质吸收截面可得到被测物质浓度。

考虑到腔内的其他非透射、非吸收损耗, 如衍射、散射等对衰荡光谱的影响, 假设腔内无吸收物质时, 或将可调谐激光调离吸收峰时的衰荡时间为 τ_0 , 即由 (1) 式可得:

$$2c(1 - R)\tau_0/L = 1.$$

(3) 式可写成:

$$\alpha = -\ln\{1 + [e^{2c(1-R)(\tau-\tau_0)/L} - 1]\Delta\omega'/\Delta\omega\}/e\tau \quad (4)$$

对 (3) 式可作化简, 当 $|2c(1 - R)(\tau - \tau_0)/L| \approx 0$ 时, 有:

$$e^{2c(1-R)(\tau-\tau_0)/L} - 1 \approx -2c(1 - R)(\tau - \tau_0)/L.$$

则 (4) 式可写成:

$$\alpha = -\ln[1 - 2c(1 - R)(\tau - \tau_0)\Delta\omega'/L\Delta\omega]/e\tau.$$

当 $|2c(1 - R)(\tau - \tau_0)\Delta\omega'/L\Delta\omega| \approx 0$ 时, 有:

$$\ln[1 - 2c(1 - R)(\tau - \tau_0)\Delta\omega'/L\Delta\omega] \approx 2c(1 - R)(\tau_0 - \tau)\Delta\omega'/L\Delta\omega.$$

(4) 式可进一步写成:

$$\alpha = \frac{2\Delta\omega'(1-R)(\tau_1 - \tau)}{\Delta\omega L\tau} \quad (5)$$

(5) 式成立要求 $|2c(1-R)(\tau_1 - \tau)\Delta\omega'/L\Delta\omega| < 10^{-2}$ (此时泰勒展开误差小于 0.5%), 当 $R = 0.999$ 、 $L = 0.5$ m、 $\Delta\omega'/\Delta\omega$ 取 10 时, (5) 式成立的条件要求 $\tau - \tau_1 \leq 10^{-8}$, 即要求空腔与非空腔衰荡时间差别很小, 其物理意义为腔内吸收为弱吸收。

综上所述, 腔内吸收较强时用 (4) 式, 腔内吸收很弱时用 (5) 式, 我们就能得到非标准情况下被测物质吸收系数与衰荡时间的关系。

2.2 测量灵敏度

将 (5) 作变换:

$$\alpha = \frac{2\Delta\omega'}{\Delta\omega} \frac{1}{L} (1-R) \frac{(\tau - \tau_1)}{\tau} \quad (6)$$

从 (6) 式可看出, 测量灵敏度由以下几个因素决定: 一是激光脉冲线宽比被测物质吸收线宽大的倍数, 二是腔长, 三是反射镜反射率, 四是时间测量精度。由于时间测量精度 $\Delta t/t$ 一般只能达到 10^{-3} , 腔长一般介于 0.1~1 m 之间, 则最小可测量吸收系数与反射率及 $\Delta\omega'/\Delta\omega$ 的关系如表 1 所示:

表 1 非标准情况下最小可测量吸收系数与反射率及 $\Delta\omega'/\Delta\omega$ 的关系
(其中腔长取 0.5 m, 时间测量精度 $\Delta t/t$ 取 10^{-3})

$\alpha(m^{-1})$	$\Delta\omega'/\Delta\omega$				
	R	5	10	50	100
0.9		$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$
0.99		$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
0.999		$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
0.9999		$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$

对比文献 [2] 中在标准衰荡光谱情况下, 当 $R=0.9999$ 、 $\Delta t/t \approx 10^{-3}$ 、 $L = 0.5$ m 时, 最小可测量的吸收系数为 10^{-7} , 非标准衰荡光谱情况下的最小可测量的吸收系数要大一、二个量级。

3 结 论

从上面的分析可看出, 在非标准情况下, 衰荡光谱应用于测量微量物质仍然能得到定量的结果, 但要求对激光脉冲及被测物质的吸收线型有充分的了解, 同时测量灵敏度降低, 最小可测量吸收系数比标准情况下要大一、二个量级。但在很多测量灵敏度不需要太高, 而激光线宽又不能满足标准衰荡光谱要求的研究领域, 非标准衰荡光谱仍不失为一种实时动态的研究方法。

参 考 文 献

- 1 Keefe A O, Deacon D. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources [J] *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, 59(12): 2544~2550
- 2 Piotr Zalicki, Richard N Z. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurement [J] *J. Chem Phys.*, 1995, 102(7): 2708~2717

- 3 Joseph T H, Looney J P, Roger D V Z. Laser bandwidth effects in quantitative cavity ring-down spectroscopy [J] *Appl. Opt.*, 1996, 35(21): 4112~4116
- 4 Xu Shucheng, Dai Dongxu, Xie Jinchun *et al.* Quantitive measurements of $O_2 b \leftarrow X(2, 1, 0 \leftarrow 0)$ bands by using cavity ring-down spectroscopy [J] *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 303: 171~175
- 5 徐 勇, 盛新志, 孙巨龙等. CRDS 技术实时检测 COIL 中 O_2 浓度的试验研究 [J]. 化学物理学报, 1998, 11(6): 561~564

The Theory of Cavity Ring-down Spectroscopy on the Abnormal Condition

Nie Jingsong^{1,2}, Zhang Weijun¹, Yang Yong¹, Wang Pei¹,
Cheng Ping¹, Shao Jie¹, Ge Chuanwen¹, Hu Huanling¹

(1 Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
the Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031);

(2 Department of Optic-electronic, Institute of Electronic Engineering, PLA, Hefei 230031)

Abstract In this paper, we got the regularity of cavity ring-down spectroscopy when the line width of laser pulse is far larger than the absorption line width of measured substance. the measure sensitivity on this condition is also presented.

Key words cavity ring-down spectroscopy; line width; measurement sensitivity

聂劲松 男, 31 岁, 安徽巢湖人, 解放军电子工程学院光电教研室讲师, 现在中国科学院安徽光学精密机械研究所攻读博士学位, 从事环境光谱学研究, 发表论文数十篇。