

高灵敏的连续激光光腔衰荡光谱仪及其应用

宋科峰, 高波, 刘安雯, 王娜, 胡水明*

中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽合肥 230026

摘要 基于连续可调谐的钛宝石激光光源, 建立了光腔衰荡光谱(CRDS)装置, 实验表明, 其不但具有 10^{-4} cm^{-1} 的光谱分辨率, 测量灵敏度也好于 $10^{-10} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。通过对 C_2H_2 气体在 $12\ 696.4 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收光谱测量, 验证了该装置的定量测量能力, 并通过对混有痕量 C_2H_2 气体的氮气样品的光谱测量, 表明该装置对 C_2H_2 气体的检测限为 0.2 ppmv 。

关键词 光腔衰荡光谱; 振转光谱; 痕量检测; 乙炔

中图分类号: O561.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0835-04

引言

自从腔内衰荡光谱(cavity ring down spectroscopy, CRDS)被用于气相光谱的测量^[1], 该技术就因其超高的灵敏度受到人们的关注。数千米级的等效吸收长度使得它能够探测到痕量气体样品的微弱吸收, 从而被广泛地应用于痕量气体的探测与分析^[2,8]。

腔内衰荡光谱的基本原理在很多文献中都有详细的介绍^[9-14]。其基本原理是: 单频激光在衰荡腔内来回反射, 其功率随时间指数衰减, 衰荡时间 τ

$$\tau \approx \frac{L}{c} \left(\frac{\sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \right)$$

其中 L 为腔长, c 为光速, R_1 和 R_2 为衰荡腔的两个反射镜的反射率。当 $R_1 = R_2 = R \approx 1$ 时, $\tau \approx L/c(1-R)$ 。通过测量激光的衰荡曲线, 然后用最小二乘法进行指数拟合, 即可得到 τ 。当腔内充有吸收样品气体时, 其吸收系数可以写成

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

其中 τ 和 τ_0 分别是腔内有样品气体和没有样品气体时的衰荡时间。

早期的腔内衰荡光谱大多采用脉冲激光作为光源, 但由于激光线宽较大, 在激光衰荡的过程中会出现多纵模同时与光腔耦合的情况, 如此激光的衰荡曲线便成为多个指数衰减相叠加的结果, 此时作拟合得到的样品气体吸收系数存在较大的偏差(约 1% 水平)。与脉冲激光相比, 连续激光的线宽

更窄, 可至 MHz 量级或者更小, 这样就可避免多个纵模同时耦合, 从而可能提高灵敏度, 同时更窄的激光线宽也可大大提高光谱分辨率。Awtry 等利用 $1.54 \mu\text{m}$ 连续波二极管激光器, 建立了灵敏度为 $10^{-9} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的光腔衰荡光谱装置, 对空气中 NH_3 , C_2H_2 , HCN 等多种痕量成份进行了检测试验^[3]; Pradhan 等利用类似的方法和 $2.8 \times 10^{-9} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的灵敏度, 并结合样品预浓缩的方法, 对空气中 C_2H_2 气体的检测限可达 35 pptv ^[2]。

本文介绍作者在合肥建立的基于连续可调谐的钛宝石激光光源的 CRDS 装置, 利用由一对反射率达 99.995% 的超高反射率镜片构成的光腔, 在 $750 \sim 850 \text{ nm}$ 波段实现了好于 $10^{-10} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的测量灵敏度, 通过实验对其定量测量能力进行了检验, 并作为测试, 对痕量的乙炔气体进行了实验检测。

1 实验

所建立的连续波激光光腔衰荡光谱测量装置的基本结构如图 1 所示。激光光源采用了美国相干公司的 899-21 型连续环形腔钛宝石激光器, 由一台输出波长为 532 nm 的固体激光器(Verdi-18)泵浦, 可覆盖 $700 \sim 1\ 000 \text{ nm}$ 的光谱范围, 激光工作时其波长由一台 WA-1500 型波长计监视。激光输出经过一个声光调制器(AOM)后, 再通过光纤及透镜 L_1 和 L_2 耦合后送入衰荡腔。衰荡腔腔体长 1.25 m , 两端的反射镜(Los Gatos Research Inc)的标称反射率为 99.995%, 曲率半径 1 m , 输出端腔镜利用一片压电陶瓷管(PZT)以 100 Hz 的

收稿日期: 2010-05-10, 修订日期: 2010-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10728408, 20902085)和国家重点基础研究发展计划项目(2007CB922001)资助

作者简介: 宋科峰, 1982 年生, 中国科学技术大学化学物理系博士研究生 e-mail: kfsong@email.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: smhu@ustc.edu.cn

频率振动,使衰荡腔纵模能与入射激光的频率相匹配。输出光通过硅二极管探测器接收并分为两路,一路通过一个电位比较器,超过设定阈值电压后产生触发信号控制 AOM 关断输入激光;此时另一路探测器信号被送往微机的数据采集卡进行数据采集,记录衰荡信号,约 1 毫秒后再控制 AOM 重新打开输入激光。每个记录的衰荡曲线被在线的微机迅速进行单指数函数拟合,得到衰荡时间数据及其相应的拟合误差,并被存储下来。多次衰荡的结果被平均后得到平均的衰荡时间,其后微机再产生一个扫描信号,控制激光器扫描到下一个激光频率处进行测量。

激光的波长由波长计和高稳定的标准具进行监测,通过计算机控制,可实现高精度的连续波长扫描,实验表明,装置的光谱测量精度可达到 10^{-4} cm^{-1} 水平^[15]。

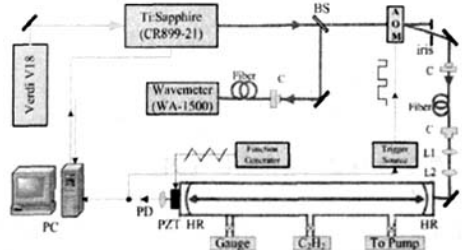


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

BS: Beam splitter; AOM: Acousto-optic modulator; C: Fiber coupler; L1, L2: Lens; HR: High-reflectivity mirror; PZT: Piezoelectric transducer; PD: Photodiode detector; PC: Computer

2 实验结果

实验中发现,由于环境温度变化等因素,实验中测得的衰荡时间会随测量时间的增加有明显的漂移^[15]。并且,各种偶然干扰的存在会明显降低实验中所能测得的衰荡事件出现的频率,从而降低有效的测量时间,对测量灵敏度带来一定的影响。因此就在以前工作的基础上,改善了环境恒温控制,并通过对衰荡腔增加很小的随机扰动,从而明显提高了衰荡事件频率,降低了时间漂移,使得测量灵敏度得到提高。为进行检验,对无样品气的空腔的衰荡时间进行了约 15 分钟时间的测量,测量时激光频率锁定,以获得被测 τ_0 值的稳定性及测量误差,如图 2 所示。图 2 的上部为测得的衰荡时间值,下部为相应的 $(1/\tau)$ 之阿伦方差^[16]结果,可看出,在约 15 min 内已基本观测不到明显的漂移,通过增加平均时间,测量灵敏度也进一步达到约 $5 \times 10^{-11} \cdot \text{cm}^{-1}$ 水平。

为测试该装置的痕量检测应用能力,对干燥氮气中的痕量乙炔气体进行了检测。实验中在干燥氮气(纯度 > 99.999%)中掺入不同浓度的 C_2H_2 ,在真空系统中配置乙炔含量在 0.485~74.8 ppmv 不等的样品气,然后充入衰荡腔内,充气气压为 200 hPa,测量其 CRDS 光谱。实验中配气和充气误差估计各为 5% 左右。实验中选择了 C_2H_2 位于 $12\ 696.4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收线,此谱线为 C_2H_2 分子从基态跃迁到 $\nu_1 + 3\nu_3$ 谱带的 R(9)线。该谱线强度为 $5.743 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}/$

$\text{atm}^{[17]}$, 并比较独立,受附近其他谱线干扰可忽略,比较适合定量分析。

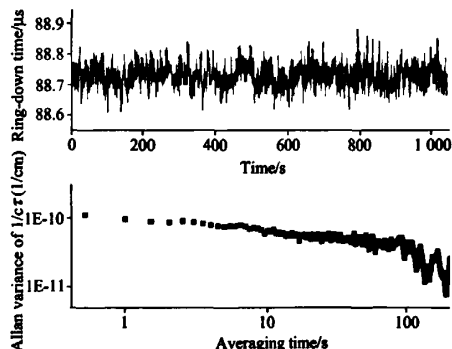


Fig. 2 Ring-down time of the empty cavity (upper panel) and the corresponding Allan variance (lower panel)

对于每个浓度的样品气则在三个不同的时间(相差数小时)进行了重复测量,每次记录三个谱图,通过对这些谱线进行谱线线形拟合,得到 C_2H_2 吸收线的吸收率数据。图 3 中所示为 4.0 ppm 浓度下测得的一个谱图和它的谱线线形拟合结果,其中 $12\ 696.6 \text{ cm}^{-1}$ 附近的小峰是水的吸收线,为了减小它对 C_2H_2 吸收峰拟合结果的影响,也将其一并拟合;在得到吸收峰面积的同时,还能得到吸收峰的碰撞加宽为 0.0164 cm^{-1} (半高半宽, HWHM),与 Hitran 数据库中所给出的 R(9)空气碰撞加宽系数 $0.0808 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}^{[18]}$ 计算得出的 0.0160 cm^{-1} 吻合。图 3 的下半部分为实验谱图与拟合谱图的残差。从图中根据探测的信号幅度以及噪声水平,可获得其信噪比约 20 倍。由此可估计得到,在本实验条件下最低可探测的浓度为 0.2 ppmv。

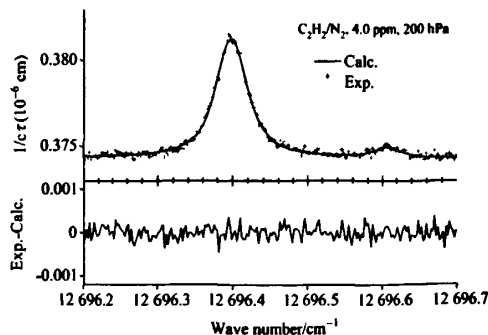


Fig. 3 Absorption line of 4.0 ppm C_2H_2 sample and the simulation spectrum

通过对不同乙炔浓度的样品进行多次测量,以测得的谱线吸收率对 C_2H_2 浓度作图即为图 4,吸收率测量的误差和样品配气误差也被标示在图中。图中直线为根据该谱线强度进行的模拟计算结果。可看到计算结果和实验测量结果十分一致,这表明本方法测量在很大的动态范围内都具有很好的定量测量精度。

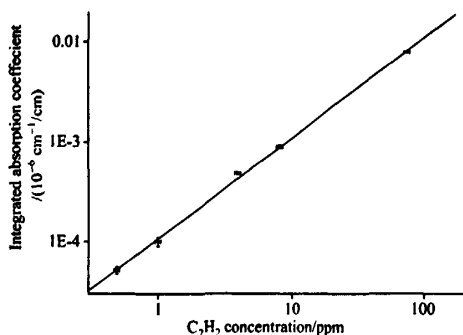


Fig. 4 Integrated absorption coefficient of the absorption line at $12\ 696.4\ \text{cm}^{-1}$ for the samples with different C_2H_2 concentration

3 讨论

本文利用建立的基于连续可调谐钛宝石激光器的光腔衰荡光谱技术(CRDS),测试了其灵敏度和在痕量气体检测方面的应用能力。实验表明装置具有很好的长时间稳定性,检

测灵敏度可好于 $10^{-10} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。通过对不同浓度的 C_2H_2 气体的 $\nu_1 + 3\nu_3$ 带 R(9) 吸收线的测量,表明其测量具有很好的线性,对痕量 C_2H_2 气体的检测灵敏度可达 0.2 ppmv。和国外文献中所获得结果相比, Awtry 等^[3] 和 Pradhan 等的 CRDS 装置检测灵敏度为 $10^{-9}\ \text{cm}^{-1}$ 水平,比作者所获得的灵敏度低近 1 个量级左右,但由于其测量波段在 $1.5\ \mu\text{m}$, 和本装置所工作的 $0.8\ \mu\text{m}$ 波段相比,相应的 C_2H_2 谱线强度要高 2 个量级,因此其可以获得更好的样品气体检测限。同时, Pradhan 等还同时结合了样品预浓缩办法,将 C_2H_2 气体检测限进一步提高至 35 pptv^[2]。因此,本装置更适合于在近红外波段的高灵敏光谱检测,由于具有本文所验证的定量测量能力,其适于应用于光谱数据库研究。同时,通过本装置所确立的实验方法,在更换激光光源为通讯波段激光器后,完全可以将工作波段移到分子吸收更强的通讯波段,这样即有可能实现 ppb 甚至 ppt(如果也进行样品预浓缩处理)水平的痕量检测。而由于通讯波段二极管激光光源的廉价和小型化特性,使得基于此类激光光源的高灵敏光腔衰荡光谱装置有着很广阔的应用前景。目前该方面的工作正在进行中。

References

- [1] O'Keefe A, Deacon D A G. Rev. Sci. Instrum., 1988, 59; 2544.
- [2] Pradhan M, Lindley R E, Grilli R, et al. Appl. Phys. B., 2008, 90; 1.
- [3] Awtry A R, Miller J H. Appl. Phys. B., 2002, 75; 255.
- [4] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, et al. Rev. Sci. Instrum., 2008, 79; 123110.
- [5] Fiadzomor P A Y, Baker D M, Keen A M, et al. Appl. Spec., 2008, 62; 1354.
- [6] Welzel S, Lombardi G, Davies P B, et al. J. Appl. Phys., 2008, 104; 093115.
- [7] Yan W B, Chen Y, Chen H, et al. Int. J. Thermophysics, 2008, 29; 1567.
- [8] Buzaianu M D, Makarov V I, Morell G, et al. Chem. Phys. Lett., 2008, 455; 26.
- [9] Scherer J J, Paul J B, O'Keefe A, et al. Chem. Rev., 1997, 97; 25.
- [10] Berden G, Peeters R, Meijer G. Int. Rev. Phys. Chem., 2000, 172; 565.
- [11] Brown S S. Chem. Rev., 2003, 103; 5219.
- [12] Ball S M, Jones R L. Chem. Rev., 2003, 103; 5239.
- [13] Paldus B A, Kachanov A A. Can. J. Phys., 2005, 83; 975.
- [14] Mazurenka M, Orr-Ewing A J, Peverall R, et al. Annu. Rep. Prog. Chem. C, 2005, 101; 100.
- [15] Gao B, Jiang W, Liu A W, et al. Rev. Sci. Instrum., 2010, 81; 043105.
- [16] Allan D W. Proc. IEEE, 1966, 54; 221.
- [17] Herregodts F, Kerrinckx E, Huet T R, et al. Mole. Phys., 2003, 101; 3427.
- [18] Rothman L S, Gordon I E, Barbe A, et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2009, 110; 533.

A Very Sensitive CW Cavity Ring-Down Spectrometer and Its Application

SONG Ke-feng, GAO Bo, LIU An-wen, WANG Na, HU Shui-ming*

Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Hefei 230026, China

Abstract A cavity ring-down spectrometer was built up using a CW tunable Ti: sapphire laser. The experiments show that not only the spectral resolution is up to the 10^{-4} cm^{-1} level, but the detecting sensitivity also exceeds 10^{-10} cm^{-1} . With the measurements of the absorption spectroscopy of C_2H_2 near $12\,696.4 \text{ cm}^{-1}$, the quantitative capability of the instrument was demonstrated. Through the spectroscopy of the samples mixed with trace C_2H_2 in N_2 gas, the detection limit of C_2H_2 was determined to be 0.2 ppm.

Keywords Cavity ring down; Ro-vibration spectroscopy; Trace detection; C_2H_2

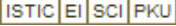
(Received May 10, 2010; accepted Aug. 20, 2010)

* Corresponding author

高灵敏的连续激光光腔衰荡光谱仪及其应用

作者: [宋科峰](#), [高波](#), [刘安雯](#), [王娜](#), [胡水明](#), [SONG Ke-feng](#), [GAO Bo](#), [LIU An-wen](#),
[WANG Na](#), [HU Shui-ming](#)

作者单位: [中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽, 合肥, 230026](#)

刊名: [光谱学与光谱分析](#) 

英文刊名: [SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS](#)

年, 卷(期): 2011, 31 (3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gpxygpx201103058.aspx