

基于高精度光腔锁频激光的分子吸收光谱测量

康鹏 孙羽 王进 刘安雯 胡水明

Measurement of molecular absorption spectrum with a laser locked on a high-finesse cavity

Kang Peng Sun Yu Wang Jin Liu An-Wen Hu Shui-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 104206 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172532

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172532>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[2.0 \$\mu\text{m}\$ 附近模拟呼吸气体中 \$^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2\$ 同位素丰度的高精度实时在线测量](#)

Highly precise and real-time measurements of $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ isotopic ratio in breath using a 2 μm diode laser

物理学报.2018, 67(6): 064206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171861>

[基于 TDLAS 技术的水汽低温吸收光谱参数测量](#)

Measuring spectral parameters of water vapor at low temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报.2017, 66(20): 204204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.204204>

[利用传输腔技术实现镱原子光钟光晶格场的频率稳定](#)

Transfer cavity scheme for stabilization of lattice laser in ytterbium lattice clock

物理学报.2017, 66(16): 164205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.164205>

[6611--6618 \$\text{cm}^{-1}\$ 之间氨气光谱线强的测量](#)

Measurements of line strengths for some lines of ammonia in 6611-6618 cm^{-1}

物理学报.2017, 66(5): 054207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.054207>

[基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的密闭玻璃容器中水汽浓度及压力的探测](#)

Concentration and pressure measurement of water vapor in sealed glass containers based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报.2016, 65(8): 084202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084202>

基于高精度光腔锁频激光的分子吸收光谱测量*

康鹏 孙羽 王进 刘安雯 胡水明†

(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2017年11月27日收到; 2018年3月12日收到修改稿)

利用高精度光腔锁定激光频率, 实现了对分子吸收光谱的高精度测量. 光腔采用低热膨胀系数的殷钢结构设计和温度控制, 实现了腔长度的稳定; 通过将激光频率锁定在光腔纵模上, 实现了高频率精度和高灵敏度的光腔衰荡光谱测量. 利用该装置示范性地测量了二氧化碳分子在 6470.42 cm^{-1} 附近的光腔衰荡光谱和色散光谱, 得到了高精度的谱线参数, 并和数据库谱线参数进行了对比.

关键词: 激光锁频, 光腔衰荡光谱, 色散光谱, 分子吸收

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.67.20172532

1 引言

高灵敏度的激光光谱技术是开展分子光谱研究的重要实验手段, 在基础研究^[1-3]以及痕量气体探测领域有着广泛的应用^[4-7]. 目前的HITRAN数据库^[8]基于光谱实验数据以及理论计算给出了常见大气分子的大量谱线参数, 其中大部分谱线跃迁频率精度为 10^{-4} cm^{-1} — 10^{-3} cm^{-1} , 这些跃迁频率是从微波到可见光波段的常用频率标准^[9-14], 对于光谱的定量分析至关重要, 在遥感探测^[15-17]以及天文物理^[18,19]研究中具有非常重要的应用. 分子谱线强度是从卫星观测数据中反演气体浓度的重要参量. 比如, 为了利用碳卫星(GOSAT^[20], OCO-2^[21], TanSat^[22])观测数据实现二氧化碳(CO_2)浓度1 ppm的反演精度, 要求近红外波段 CO_2 振转强度参考数据的相对精度达到0.5%甚至更好^[23,24]. 然而数据库以及大部分的实验强度测量相对精度在2%—20%^[25-27]. 因此发展新的激光光谱技术, 获得高精度的谱线参数是非常必要的.

在众多的激光光谱技术中, 光腔衰荡光谱技术(CRDS)由于极高的灵敏度得到了广泛的关

注^[28,29]. 通过将探测激光锁定在外部参考源, 如超稳腔^[30]或光频梳^[31]上可以实现亚MHz的光谱扫描精度. 为了将激光耦合进具有kHz腔模线宽的光腔, 通常需要周期性地调制腔长^[30-32]或激光频率^[33,34]. 调制腔长会引起腔镜的运动从而导致多普勒频移, 这会降低频率测量精度. 另外也可以将腔长锁定在参考激光上, 通过调制激光频率的方法实现激光与腔的耦合. 由于腔长的稳定度取决于参考激光的稳定性, 因此频率的精确测量也受到一定的限制. 为了进一步提高频率测量的精度, 我们将光频梳技术应用于光腔衰荡光谱测量中^[35,36], 探测激光和精确控温的衰荡光腔腔长被同时锁定在光频梳上. 利用该技术结合饱和吸收光谱方法, 目前实现了对分子泛频跃迁亚kHz频率精度的测量^[36]. 在实际应用中, 大量使用的仍是普通的线性吸收光谱数据, 包括谱线的中心、强度、压力位移和展宽等参数. 本文通过测量多普勒展宽的分子吸收光谱获得高精度的分子谱线参数. 首先介绍实验装置和原理, 包括光腔纵模频率测定、腔内分子吸收及色散光谱的测量方法; 最后示范性地测量了 CO_2 分子在 $1.55 \mu\text{m}$ 附近的吸收光谱, 得到了相应的光谱数据, 其精度相对文献结果有了大幅度提高. 结

* 国家自然科学基金(批准号: 21688102, 21427804)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: smhu@ustc.edu.cn

果表明, 该方法可以用于高精度地测定分子近红外谱线参数.

2 实验装置

实验光路如图1所示. 用一台外腔式半导体激光器(ECDL)作为光源, 该激光器(TOPTICA DL Pro)可调谐范围为1500—1620 nm, 线宽约为100 kHz, 输出功率为50 mW. 激光出光后通过偏振分束镜分为两束光. 其中S偏振光通过 Pound-Drever-Hall (PDH) 锁频技术锁定到衰荡光腔的一个纵模上; P偏振光则被作为衰荡光谱探测光. 衰荡腔由两片间距为110.8 cm的高反镜(曲率半径1 m, 在1.5—1.7 μm 波段标称反射率为99.996%, Layertec GmbH)组成, 对应的自由光谱范围(FSR)为135 MHz. 高反镜安装在电控调节镜架上, 镜架固定于殷钢管两端, 殷钢管整体密封于不锈钢真空腔内. 殷钢(4J36殷钢合金)的低热膨胀特性使得衰荡腔长度对温度波动不敏感, 从而保证了腔长度的稳定性, 降低了腔模频率的漂移. 为了进一步稳定腔长度, 我们在不锈钢真空腔外壁贴了一层加热片, 并安装了两个铂电阻, 通过温度控制器(SRS

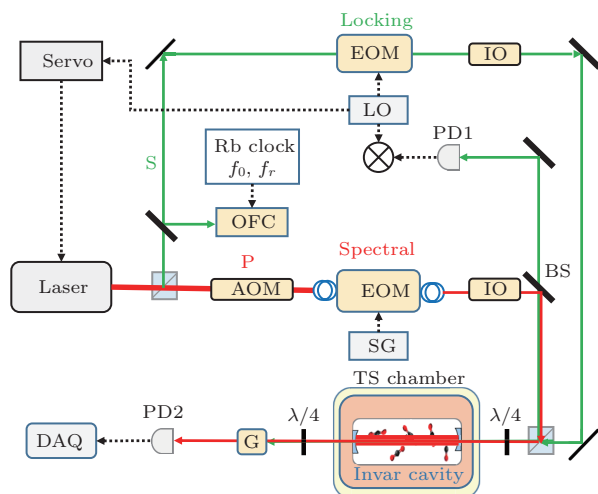


图1 实验光路示意图 其中 OFC 为光频梳; Rb clock 为铷原子钟; IO 为光学隔离器; BS 为 50 : 50 分束镜; $\lambda/4$ 为四分之一波长相位延迟片; G 为 Glan-Taylor 棱镜; LO 为本地振荡器; PD 为光电探测器; SG 为信号发生器; TS 为温度稳定控制; DAQ 为数据采集卡

Fig. 1. Configuration of the experimental setup. Abbreviations: OFC, optical frequency comb; IO, isolator; BS, beam splitter; $\lambda/4$, quarter wave plate; G, Glan-Taylor prism; LO, local oscillator; PD, photodiode detector; SG, signal generator; TS, temperature stabilized; DAQ, data acquisition system.

PTC100) 将温度稳定在设定值. 不锈钢腔内壁两端分别安装了铂电阻, 用于实时测量衰荡腔内温度. 测量过程中, 衰荡腔温度为 298.8 K, 腔内的温度变化为 50 mK 左右. 考虑到腔内温度可能存在不均匀, 我们估计腔内温度绝对值的不确定度应小于 0.2 K.

为了标定光谱测量的频率, 将激光频率锁定到衰荡腔的一个纵模上, 测量激光与光频梳的拍频. 光频梳的频率参考为铷原子钟, 其短期相对稳定性为 1×10^{-11} , 使用 GPS 信号参考使得其长期精度约 2×10^{-12} , 因此拍频测量中可以忽略光频梳的漂移. 光腔纵模频率的漂移率约为 1.8 MHz/h. 在 5 h 的测量时间内衰荡腔内温度变化约 0.05 K. 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 殷钢线性热膨胀系数约 $1.2 \times 10^{-6}/\text{K}$, 可以计算得到温度变化 0.05 K 引起的腔长变化相对值约 6×10^{-8} , 对应在 1.55 μm 处腔模频率漂移为 11 MHz, 这与拍频测量结果(见下文)相符合. 由于此时对应的 FSR 变化仅为 8 Hz, 因此光腔的纵模可作为精确而稳定的相对频率参考 [37].

用来进行衰荡光谱探测的 P 偏振光首先通过声光调制器(AOM)再耦合进入一个光纤电光调制器(EOM). 利用信号发生器(R&S SMA100A)产生的射频信号调制光纤 EOM 产生一级边带, 使其与衰荡腔的一个纵模发生共振, 该边带信号透射出腔后首先经过一个格兰棱镜(Glan-Taylor prism)再进入光电探测器. 由于锁频光和探测光偏振不同, 因此调节格兰棱镜的角度, 可以实现锁频光和探测光的隔离. 当探测器的输出达到一定阈值时将触发声光调制器快速切断进入衰荡腔的 P 偏振光, 从而产生一个衰荡事件. 探测到的衰荡信号经采集卡(ADlink 9846H)采集之后, 利用基于 Levenberg-Marquardt 算法的拟合程序拟合得到衰荡时间 τ . 衰荡时间 τ 与吸收系数 α 之间满足如下关系式:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c\tau(\nu)} - \frac{1}{c\tau_0}, \quad (1)$$

式中 c 为光速, τ_0 为空腔衰荡时间. 为了测量分子的吸收光谱, 以衰荡腔的 FSR 为步长扫描光纤 EOM 的边带频率, 使得边带频率始终与衰荡腔模共振, 从而实现 CRDS 分子吸收光谱测量. 值得注意的是为了补偿腔内气体折射率变化引起的色散效应, 需要考虑由于气体吸收导致的光腔纵模频率的改变. 下面将介绍光腔纵模频率的测量方法, 即色散光谱的测量.

当S偏振光锁定到光腔的纵模上时,由于腔模线宽仅为1.5 kHz,因此激光频率被锁定到Hz的量级. P偏振光经过声光调制器后与锁定频率失谐80 MHz,此时扫描光纤EOM的边带频率可以获得附近另一个纵模的腔模轮廓. 图2(a)给出了调制光纤EOM正一级边带得到的腔模透射信号. 采用洛伦兹线形可以拟合得到该腔模的中心频率 f 及线宽 γ . 利用这种方法可以实现Hz精度的腔模中心频率及线宽测量.

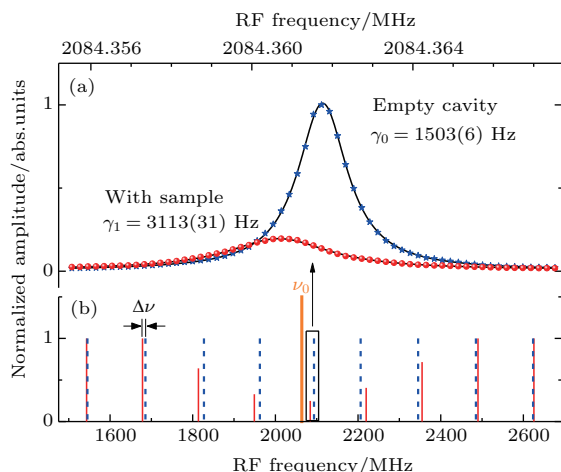


图2 色散光谱测量原理 (a)空腔和有吸收时衰荡腔纵模轮廓;(b)有气体吸收时腔模频率发生变化,蓝色虚线为空腔时腔模频率位置,红色实线为有吸收时腔模频率位置,橙色实线对应分子跃迁频率 ν_0 ;为了便于显示,图中有意放大了频移量

Fig. 2. Principle of the dispersion spectroscopy measurement: (a) Cavity mode profile with and without sample; (b) cavity mode frequency shift due to molecular absorption. The blue dashed lines indicate the empty cavity mode positions, the red solid lines indicate the cavity modes with sample, and the orange solid line indicates the central position of the molecular line. For clarity, the frequency shifts of the cavity modes were exaggerated.

当衰荡腔为空腔时,相邻腔模频率间隔相同,大小等于 $\nu_{\text{FSR}} = c/(2nl)$. 当腔内有气体吸收时,由于色散效应,腔模的中心频率和线宽均会发生变化[38,39],如图2所示. 腔模中心频率变化满足如下关系式:

$$\Delta\nu(\nu_q - \nu_0) = \frac{\nu_q - \nu_0}{1 - N \cdot S \cdot \text{Im}[\varphi(\nu_q - \nu_0)]/(2n\kappa_0)}, \quad (2)$$

式中 N 为气体分子数密度, S 为分子谱线强度, $A = \int \alpha(\nu)d\nu = N \cdot S$ 为光谱积分面积, n 为无吸收时的折射率, $\kappa_0 = 2\pi\nu_0/c$ 为分子跃迁频率

ν_0 对应的波矢, ν_q 为第 q 个腔模的频率, l 为衰荡腔长度, $\varphi(\nu)$ 为复线形函数[40,41]. 对于Voigt函数, $\varphi(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_D} e^{-(z)^2} [1 + i \cdot \text{erfi}(z)]$,其中 $z = x + iy$, $x = \sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)/\gamma_D$, $y = \frac{\sqrt{\ln 2}\gamma_c}{\gamma_D}$, γ_c 为洛伦兹半宽, γ_D 为多普勒半宽. 利用(2)式可以完成色散光谱的拟合.

3 结果与讨论

为了示范上述方法,我们测量了 CO_2 位于(30011-00001)带跃迁频率为 $6470.4172 \text{ cm}^{-1}$,强度为 $3.884 \times 10^{-25} \text{ cm/molecule}$ 的P38谱线[8]. 实验中使用了标称纯度为99.995%的 CO_2 样品气体(南京特种气体有限公司),压力为45.7 Pa (Pfeiffer Vacuum CCR364). 图3(a)为通过扫描腔模测量的 CO_2 色散光谱,图3(b)为通过CRDS方法测量的 CO_2 吸收光谱,分别为测量10和15次平均的结果. 在低压条件下,使用Voigt线形,在外加一次基线和固定洛伦兹线宽的基础上,对光谱进行了拟合. 从光谱拟合残差可以看出,在45.7 Pa压力条件下Voigt线形能够很好地拟合光谱. 通过吸收光谱和色散光谱拟合得到的光谱线宽(半高半宽)分别为 $(181.02 \pm 0.02) \text{ MHz}$ 和 $(179.4 \pm 2.6) \text{ MHz}$,这和基于实验温度计算得到的 CO_2 分子多普勒线宽181 MHz一致;两种方法得到的光谱积分面积分别为 $4.2902(7) \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$ 和 $4.29(4) \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$,由此计算得到谱线强度分别为 $3.82(2) \times 10^{-25} \text{ cm/molecule}$ 和 $3.82(6) \times 10^{-25} \text{ cm/molecule}$. 强度测量相对精度均小于2%,误差来源除了测量的统计不确定度之外,主要来自于压力计测量误差(0.5%). HITRAN数据库中该谱线强度不确定度为20%,在误差范围内与本文的测量值相一致.

为了确定该谱线的跃迁频率,在光谱扫描的同时测量了锁频光与激光的拍频频率 f_{Beat} ,则谱线跃迁频率为

$$\nu_0 = f_0 + Nf_r - f_{\text{Beat}} + f_{\text{AOM}} + f_{\text{EOM}}, \quad (3)$$

其中 f_0 , f_r 为光频梳的偏移频率和重复频率; N 为光频梳梳尺序数; f_{AOM} , f_{EOM} 分别为AOM和光纤EOM驱动频率. 拍频频率 f_{Beat} 以及谱线中心所对应的EOM边带射频频率如图4所示. 在约10 min的测量时间内,由于殷钢腔体热膨胀的影响,探测激

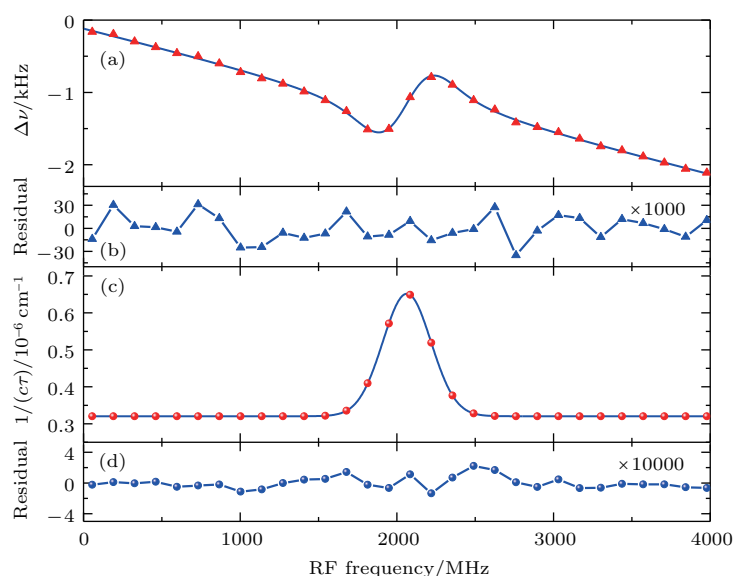


图3 CO₂ 的色散光谱和吸收谱及拟合残差, 气体压力 45.7 Pa

Fig. 3. Measured and fitted dispersion and absorption spectrum of CO₂. Sample pressure: 45.7 Pa.

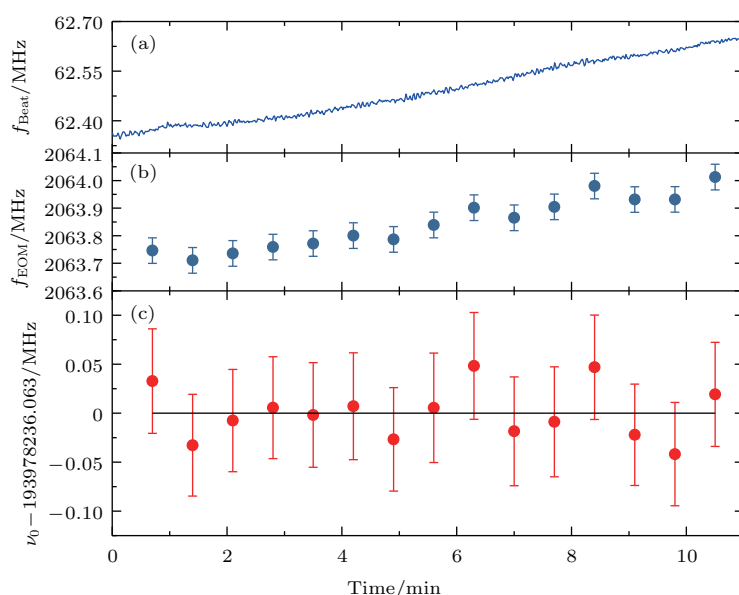


图4 CO₂ 谱线绝对频率测量 (a) 激光与光频梳拍频频率漂移; (b) CRDS 光谱拟合得到的谱线中心所对应的光纤 EOM 边带射频频率; (c) 分子跃迁频率

Fig. 4. Absolute frequency measurement of the CO₂ line by CRDS: (a) Beat frequency between the probe laser and the optical frequency comb; (b) RF frequency corresponding to the line center obtained from the fit of the spectrum; (c) central frequency of the molecular line.

光的频率漂移约 0.3 MHz, 与相应光谱拟合得到的谱线中心所对应的 EOM 频率变化一致, 二者抵消后得到谱线中心的绝对频率值. 跃迁频率测量误差总结在表 1 中. 两种方法测量频率的统计不确定度分别为 14 kHz 和 1.7 MHz; 拍频频率 f_{Beat} 在每张光谱扫描时间内的漂移导致的频率校准误差大约为 7 kHz; 该 CO₂ 跃迁线的压力位移系

数为 $-0.00725 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ^[42], 45.7 Pa 气体会导致 -0.1 MHz 的频率位移以及 14 kHz 的频率误差. 目前频率测量误差主要来源于可能存在的吸收线形的非对称性. 我们同时对比了 HITRAN 数据库^[8] 和 CDS-296 计算值^[43] 以及另一组 CRDS 实验测量结果^[44]. 本文的测量结果与之前的结果相互一致, 但是测量精度提高了两个数量级.

表1 CO₂ (30011-00001) 带P38跃迁绝对频率测量 (单位: MHz)
Table 1. Measured line position of CO₂ P38 transition of (30011-00001) band (unit: MHz).

Ref.	ν_0	$u(\nu_0)$	Uncertainty source
CRDS		0.014	Statistical
This work		0.18	Line asymmetry
		0.007	Frequency calibration
		0.014	Pressure-shift
	193978235.96	0.18	Total
Dispersion		1.7	Statistical
This work		3.6	Line asymmetry
		0.007	Frequency calibration
		0.014	Pressure-shift
	193978236	4	Total
HITRAN2012 [8]	193978230	30	
CDS-296 [43]	193978232	20	
Perevalov et al. [44]	193978246	30	

从测量结果可以看出, 利用这两种方式获得的谱线参数在其测量精度范围内相互符合, 然而基于扫描腔模的色散光谱测量精度低于CRDS吸收光谱. 这主要是由于低压下色散光谱中频率间隔差仅在1 kHz水平, 绝对频率测量误差较大. 即使如此, 值得注意的是色散光谱测量中横坐标和纵坐标均为频率, 仅仅基于射频频率测量即可实现光谱扫描. 精密的激光锁频CRDS测量需要先测定光腔纵模间隔, 耗时较大. 如果利用自动锁定技术, 将激光锁定到腔模上, 就能够实现快速的实时测量, 因此色散光谱测量在痕量气体检测方面具有潜在的应用价值. 后续的工作中将进一步优化测量方案, 提高色散光谱的测量精度.

4 结 论

利用基于光腔锁频激光的光谱装置, 实现了分子吸收光谱和色散光谱的测量. 通过拟合所测得的CO₂分子在(30011-00001)带P38跃迁光谱, 得到其谱线强度为 $3.82(2) \times 10^{-25}$ cm/molecule、绝对频率为193978235.96(18) MHz. 实验结果与HITRAN数据库以及文献报道值相一致, 但精度由几十MHz量级提高到亚MHz量级. 本文发展的方法可应用于其他的分子谱线参数测量, 有望大幅改进

现有分子光谱数据库精度.

参考文献

- [1] Daussy C, Guinet M, Amy-Klein A, Djerroud K, Hermier Y, Briaudeau S, Borde Ch J, Chardonnet C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 250801
- [2] Moretti L, Castrillo A, Fasci E, de Vizia M D, Casa G, Galzerano G, Merlone A, Laporta P, Gianfrani L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 060803
- [3] Cheng C F, Wang J, Sun Y R, Tan Y, Kang P, Hu S M 2015 *Metrologia* **52** S385
- [4] Morville J, Chenevier M, Kachanov A A, Romanini D 2002 *Proc. SPIE* **4485** 236
- [5] Dudek J B, Tarsa P B, Velasquez A, Wladyslawski M, Rabinowitz P, Lehmann K K 2003 *Anal. Chem.* **75** 4599
- [6] Crosson E R 2008 *Appl. Phys. B* **92** 403
- [7] Chen B, Kang P, Li J Y, He X L, Liu A W, Hu S M 2015 *Chin. J. Chem. Phys.* **28** 6
- [8] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, Barbe A, Benner D C, Bernath P F, Birk M, Bizzocchi L, Boudon V, Brown L R, Campargue A, Chance K, Cohen E A, Coudert L H, Devi V M, Drouin B J, Fayt A, Flaud J M, Gamache R R, Harrison J J, Hartmann J M, Hill C, Hodges J T, Jacquemart D, Jolly A, Lamouroux J, Le Roy R J, Li G, Long D A, Lyulin O M, Mackie C J, Massie S T, Mikhailenko S, Muller H S P, Naumenko O V, Nikitin A V, Orphal J, Perevalov V, Perrin A, Polovtseva E R, Richard C, Smith M A H, Starikova E, Sung K, Tashkun S, Tennyson J, Toon G C, Tyuterev V

- G, Wagner G 2013 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **130** 4
- [9] Jiang J, Bernard J E, Madej A A, Czajkowski A, Drissler S, Jones D J 2007 *J. Opt. Soc. Am. B* **24** 2727
- [10] Madej A A, Alcock A J, Czajkowski A, Bernard J E, Chepurov S 2006 *J. Opt. Soc. Am. B* **23** 2200
- [11] Okubo S, Nakayama H, Iwakuni K, Inaba H, Sasada H 2011 *Opt. Express* **19** 23878
- [12] Robichaud D J, Hodges J T, Maslowski P, Yeung L Y, Okumura M, Miller C E, Brown L R 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **251** 27
- [13] Swann W C, Gilbert S L 2002 *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 2461
- [14] Takahata K, Kobayashi T, Sasada H, Nakajima Y, Inaba H, Hong F L 2009 *Phys. Rev. A* **80** 032518
- [15] Titov D V, Svedhem H, Mccoy D, Lebreton J P, Barabash S, Bertaux J L, Drossart P, Formisano V, Haeusler B, Korabely O I, Markiewicz W, Neveance D, Petzold M, Piccioni G, Zhang T L, Taylor F W, Lellouch E, Koschny D, Witasse O, Warhaut M, Acomazzo A, Rodrigues-Cannabal J, Fabrega J, Schirmann T, Clochet A, Coradini M 2006 *Cosmic. Res.* **44** 334
- [16] Ammannito E, Filacchione G, Coradini A, Capaccioni F, Piccioni G, de Sanctis M C, Dami M, Barbis A 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 093109
- [17] Graf J E, Zurek R W, Erickson J K, Jai B, Johnston M D, de Paula R 2007 *Acta Astronaut.* **61** 44
- [18] Krasnopolsky V A 2006 *Icarus* **185** 153
- [19] Bailey J, Simpson A, Crisp D 2007 *Publ. Astron. Soc. Pac.* **119** 228
- [20] Butz A, Guerlet S, Hasekamp O, Schepers D, Galli A, Aben I, Frankenberg C, Hartmann J M, Tran H, Kuze A, Keppel-Aleks G, Toon G, Wunch D, Wennberg P, Deutscher N, Griffith D, Macatangay R, Messerschmidt J, Notholt J, Warneke T 2011 *Geophys. Res. Lett.* **38** L14812
- [21] Crisp D, Atlas R M, Breon F M, Brown L R, Burrows J P, Ciais P, Connor B J, Doney S C, Fung I Y, Jacob D J, Miller C E, O'Brien D, Pawson S, Randerson J T, Rayner P, Salawitch R J, Sander S P, Sen B, Stephens G L, Tans P P, Toon G C, Wennberg P O, Wofsy S C, Yung Y L, Kuang Z, Chudasama B, Sprague G, Weiss B, Pollock R, Kenyon D, Schroll S 2004 *Adv. Space. Res. Ser.* **34** 700
- [22] Zhang H, Lin C, Zheng Y Q, Wang W Q, Tian L F, Liu D B, Li S 2016 *J. Appl. Remote. Sens.* **10** 024003
- [23] Miller C E, Brown L R, Toth R A, Benner D C, Devi V M 2005 *C. R. Phys.* **6** 876
- [24] Miller C E, Crisp D, de Cola P L, Olsen S C, Randerson J T, Michalak A M, Alkhaled A, Rayner P, Jacob D J, Suntharalingam P, Jones D B A, Denning A S, Nicholls M E, Doney S C, Pawson S, Boesch H, Connor B J, Fung I Y, O'Brien D, Salawitch R J, Sander S P, Sen B, Tans P, Toon G C, Wennberg P O, Wofsy S C, Yung Y L, Law R M 2007 *J. Geophys. Res. Atmos.* **112** D10314
- [25] Boudjaadar D, Mandin J Y, Dana V, Picque N, Guelachvili G 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **236** 158
- [26] Jacquemart D, Borkov Y G, Lyulin O M, Tashkun S A, Perevalov V I 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **160** 1
- [27] Karlovets E V, Campargue A, Mondelain D, Beguier S, Kassi S, Tashkun S A, Perevalov V I 2013 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **130** 116
- [28] O'keefe A, Deacon D A G 1988 *Rev. Sci. Instrum.* **59** 2544
- [29] Gagliardi G, Look H P 2014 *Cavity Enhanced Spectroscopy and Sensing* (Berlin: Springer) pp1–60
- [30] Pan H, Cheng C F, Sun Y R, Gao B, Liu A W, Hu S M 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 103110
- [31] Gatti D, Sala T, Gotti R, Cocola L, Poletto L, Prevedelli M, Laporta P, Marangoni M 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 074201
- [32] Martinez R Z, Metsala M, Vaittinen O, Lantta T, Halonen L 2006 *J. Opt. Soc. Am. B* **23** 727
- [33] Hodges J T, Layer H P, Miller W W, Scace G E 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 849
- [34] Cygan A, Lisak D, Maslowski P, Bielska K, Wojtewicz S, Domyslawska J, Trawinski R S, Ciurylo R, Abe H, Hodges J T 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 063107
- [35] Wang J, Sun Y R, Tao L G, Liu A W, Hua T P, Meng F, Hu S M 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 043108
- [36] Wang J, Sun Y R, Tao L G, Liu A W, Hu S M 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 091103
- [37] Chen B, Sun Y R, Zhou Z Y, Chen J, Liu A W, Hu S M 2014 *Appl. Opt.* **53** 7716
- [38] Cygan A, Lisak D, Morzynski P, Bober M, Zawada M, Pazderski E, Ciurylo R 2013 *Opt. Express* **21** 29744
- [39] Cygan A, Wcislo P, Wojtewicz S, Maslowski P, Hodges J T, Ciurylo R, Lisak D 2015 *Opt. Express* **23** 14472
- [40] Cygan A, Wojtewicz S, Zaborowski M, Wcislo P, Guo R M, Ciurylo R, Lisak D 2016 *Meas. Sci. Technol.* **27** 045501
- [41] Ma W G, Foltynowicz A, Axner O 2008 *J. Opt. Soc. Am. B* **25** 1144
- [42] Toth R A, Brown L R, Miller C E, Devi V M, Benner D C 2006 *J. Mol. Spectrosc.* **239** 243
- [43] ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-296/ [2017-11-27]
- [44] Perevalov B V, Kassi S, Perevalov V I, Tashkun S A, Campargue A 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **252** 143

Measurement of molecular absorption spectrum with a laser locked on a high-finesse cavity*

Kang Peng Sun Yu Wang Jin Liu An-Wen Hu Shui-Ming[†]

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 27 November 2017; revised manuscript received 12 March 2018)

Abstract

High-resolution and high-sensitivity molecular spectroscopy is widely used in fundamental molecular physics, atmospheric studies, remote sensing, industrial process monitoring, and medical diagnostics. Accurate determination of the parameters of molecule absorption lines, such as line positions, line strengths, line widths and profiles, is essential to support these studies and applications. For example, in order to retrieve the column density of carbon dioxide with a precision of one part per million (ppm), we need laboratory data of line positions with a uncertainty lower than 0.3 MHz and line intensities with a relative accuracy better than 0.5%.

Here we present precision spectroscopy of molecules using a laser locked with a high-finesse cavity. The cavity made of invar is thermo-stabilized to reduce the drifts of its length and the cavity mode frequencies. The frequency of the probe laser is locked on a longitudinal mode of the cavity by using the Pound-Drever-Hall method. Another beam from the probe laser, which is frequency shifted and on resonance with a nearby longitudinal mode of the cavity, is used for cavity ring-down spectrum (CRDS) measurement. The CRDS absorption spectrum is recorded by stepping the modulation frequency of a fiber electro-optic modulator in increment of the mode spacing of the cavity. Note that the cavity mode frequencies are shifted due to the dispersion introduced by the absorption lines. Prior to the CRDS measurements, the transmittance spectra of the cavity modes are recorded by scanning the probe laser frequencies over the resonance, which allows the determination of the cavity mode frequencies with an accuracy at a Hz level. Therefore, a dispersion spectrum is also obtained using the same setup by measuring the frequency shifts of cavity modes of the samples with and without absorption. The absolute frequency of the probe laser is determined by an optical frequency comb referring to a GPS-disciplined rubidium clock. The long term drift of beat frequency between the optical frequency comb and the probe laser is measured to be about 1.8 MHz per hour, which is consistent with the thermal expansion of the cavity under a temperature drift of 50 mK.

The performance of the spectrometer is demonstrated by measuring the Doppler-broadened spectra of CO₂ around 6470.42 cm⁻¹. Precise spectroscopic parameters are derived from both the absorption and dispersion spectra recorded by the same spectrometer. The line position is determined with an accuracy of 0.18 MHz, which is over one order of magnitude better than those given in previous studies and spectral databases.

Keywords: laser locked, cavity ring-down spectroscopy, dispersion spectroscopy, molecular absorption

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.67.20172532

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21688102, 21427804).

† Corresponding author. E-mail: smhu@ustc.edu.cn