近红外光腔衰荡光谱系统设计及研究

周家成^{1,2},徐学哲¹,雷佳捷³,方波^{1,2},赵卫雄¹,张为俊^{1,2}

(1.中国科学院 安徽光学精密机械研究所,合肥 230031; 2.中国科学技术大学,合肥 230026;3.南京信息工程大学,南京 210044)

摘要:目的 搭建一套近红外光腔衰荡光谱测量系统,实现水汽吸收的探测。**方法** 通过测量有无样品存在 时的衰荡时间,实现腔内介质吸收的探测。通过测量空腔衰荡时间,计算腔镜反射率。通过测量不同浓度 的水汽吸收,验证系统是否可用于分子吸收的测量。**结果** 该装置的空腔衰荡时间约为 3.75 μs,对应的腔镜 反射率为 99.982%,有效吸收光程为 1.1 km。测量了 6627.7 cm⁻¹处水汽的吸收,结果与 HITRAN 数据库一 致。结合文献报道结果和 HITRAN 数据库吸收谱线,模拟得到了 NH₃、C₂H₂、HO₂ 自由基在 6625~6626 cm⁻¹ 范围内的吸收系数。**结论** 该装置实现了水汽吸收的探测,在该装置的激光器工作波长范围内,可应用于 NH₃、 C₂H₂、HO₂ 自由基的实时探测。 关键词:光谱学;光腔衰荡光谱技术;触发电路;衰荡时间; HO2 自由基

 DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2019.06.005

 中图分类号: X851

 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)06-0025-05

Design and Research of Near-infrared Cavity Ring-down Spectroscopy System

ZHOU Jia-cheng^{1,2}, XU Xue-zhe¹, LEI Jia-jie³, FANG Bo^{1,2}, ZHAO Wei-xiong¹, ZHANG Wei-jun^{1,2}

(1.Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Nanjing University of Information

Science and Technology, Nanjing 210044, China)

ABSTRACT: Objective To construct a near-infrared cavity ring-down spectroscopy system to detect water-vapor absorption. Methods The absorption of medium in the cavity was detected through measurements of the ring-down time in presence or absence of medium. The reflectivity of the cavity high-reflection mirror was calculated. Different concentrations of water vapor were measured to verify whether the system can be used for measurement of molecular absorption. **Results** The cavity ring-down time of the device was about 3.75 μ s, corresponding to a cavity mirror reflectivity of 99.982%, and an effective absorption optical path of 1.1 km. The water vapor absorption at 6627.7 cm⁻¹ was measured, and the results were consistent with the HITRAN database. Through investigating absorption intensity in literatures and HITRAN database, the absorption coefficients of NH₃, C₂H₂, and HO₂ radical had been simulated in the wavelength range of 6625-6626 cm⁻¹. **Conclusion** The device could detect the vapor absorption and can be applied to real-time measurement of NH₃, C₂H₂ and HO₂ free radicals within the operating wavelength of the laser.

KEY WORDS: spectroscopy; CRDS; trigger circuit; ring-down time; HO2 free radical

光腔衰荡光谱技术(CRDS, Cavity Ring-down Spectroscopy)是一种超高灵敏度的光谱技术,因其测

量结果不受光强变化影响,已被广泛运用到大气化学中间体检测、化学反应动力学研究、自由基和痕量气体探

通讯作者:张为俊(1962-),男,安徽人,博士,研究员,主要研究方向为环境光谱学。

收稿日期: 2018-12-25; 修订日期: 2019-05-28

作者简介:周家成(1996—),男,安徽人,硕士研究生,主要研究方向为激光光谱技术。

测、气溶胶消光测量等研究领域^[1-5]。

CRDS 技术最早起源于 20 世纪 60 年代, 1961 年, Jackson^[6]首次对法布里-珀罗(F-P)腔内介质的吸收进 行了研究,这是关于谐振腔技术的最早报道。1974年, Kastlter^[7]证实了激光经过光学谐振腔后,透射光强呈 e 指数形式衰减,并指出衰减时间常数与谐振腔的损耗有 关。光学谐振腔中光强的衰减时间信号直到 1980 年才 被报道。Herbelin 等^[8]提出光腔衰减相移法(CAPS, Cavity Attenuated Phase Shift),该技术是通过测量光的 相位移动,间接获得光腔的衰减时间,来计算谐振腔中 高反镜的反射率。CAPS 技术的提出与应用,为 CRDS 技术的发展做出了巨大贡献。于1983年, Anderson 等^[9] 也进行了腔镜反射率的测量实验,与 Herbelin 等不同的 是, Anderson 等摒弃了前人测量相位偏移量的方法, 而 是通过测量衰减信号,直接计算得到了衰减信号对应的 衰减时间。由于 Anderson 等使用的是连续激光光源, 有时会出现激光和光腔模式无法匹配耦合的现象,因此 也不是真正意义上的 CRDS 技术, 但是这项实验已经 趋近于现代的 CRDS 技术。之后,于 1988年, O'Keefe 和 Deacon^[10]用脉冲激光替代了连续激光, 解决了 Anderson 等实验中光腔模式不匹配的问题, 重复了腔 镜反射率的测量实验。在实验过程中,意外发现了氧气 分子的吸收峰,该实验标志着 CRDS 的正式建立。

之后,国外学者对 CRDS 技术进行了详细的研究。 1993年,Romanini和 Lethmann^[11]对氰化氢(HCN)进行了光谱学分析研究,获得了 HCN 在可见光波段的泛频光谱。在后期的发展中,研究的光谱范围逐渐由可见 光波段拓展到红外和紫外波段。1995年,Scherer等^[12] 将中红外激光应用到 CRDS中,对 CH₄分子的吸收峰 进行了研究,获得了 CH₄的中红外光谱谱线。Zalicki 等^[13]于 1995年首次将 CRDS 技术扩展至紫外波段,成 功测量了甲基自由基的空间分布。对于上述研究,多使 用脉冲激光作为光源。随着压电陶瓷(PZT)和声光调 制器(AOM)的引入,研究发现,在灵敏度和信噪比 等特点上,连续光 CRDS 都远高于脉冲光。之后,连 续光 CRDS 技术得到了极大的发展与应用。

相比于国外,国内有关 CRDS 技术的研究起步较 晚。2001年,赵宏太等^[14]利用 CRDS 技术测量了空腔 衰荡信号,计算了腔镜的反射率,获得了腔内物质的吸 收谱。2004年,李利平等^[15]通过测量腔内介质的衰荡 信号,根据对应的衰荡时间计算了谐振腔的损耗。2009 年,赵东锋等^[16]对 0.5%AsH₃/Ar 混合气进行脉冲直流 放电,然后利用 CRDS 对产物进行了测量,研究了 AsH₂ 自由基 $\tilde{A}^2A_1(000) - \tilde{X}^2B_1(000)$ 带的高分辨振动吸收光 谱。2015年,孙丽琴等^[17]将 PZT 应用到 CRDS 技术中, 实现了实际大气中 CH₄分子的测量,CH₄的探测极限 为 1.0×10⁻⁹。2017年,裴世鑫等^[18]利用搭建的 CRDS 装置,测量了空腔衰荡信号,提出了一种可以准确获 取衰荡时间的算法。

文中报道了一套近红外 CRDS 测量装置,重点介 绍了装置的结构、衰荡信号的产生与测量。通过空腔衰 荡信号的评估,验证了系统衰荡信号测量的准确性,水 汽吸收谱的准确测量,验证了该装置可以用于分子吸收 的测量。最后,在激光调谐范围内,从理论上讨论了该 装置可用于 NH₃、C₂H₂、HO₂自由基的探测。

1 实验

1.1 CRDS 测量原理

CRDS 测量原理的简易模型如图 1 所示,激光器发出的激光经过 M₁和 M₂两面高反镜,进入腔长为 L 的谐振腔。入射光中的大部分光被 M₁反射,仅有少部分光强透过 M₁进入谐振腔,与光腔模式进行匹配。满足模式匹配的光信号,在 M₁和 M₂之间来回反射,被腔内物质吸收,从 M₂透过的光被谐振腔后端的探测器检测。根据透过光强的衰减信号,获得光腔衰减时间,最终确定待测物质的吸收系数。



图 1 CRDS 技术的简易模型

具体工作原理如下:

假设入射光强为 I_0 ,根据Lambert-Beer 定律,光在 腔内往返 n次后的透过光强 I_n 为:

$$I_n = I_0 R^{2n} \exp[-2n\alpha L] \tag{1}$$

式中: R 为腔镜的反射率; a 为吸收系数; L 为谐 振腔长。

假设光在谐振腔内往返一次的时间为 t_r,则 t_r可以 用下式表示:

$$t_r = \frac{2L}{c} \tag{2}$$

根据一次往返时间 t_r ,光在谐振腔往返n次后,透 过光强 I_n 的时间函数 $I_n(t)$ 为:

$$I_n(t) = I_0 \exp[\left(2\ln R - 2\alpha L\right)\frac{t}{t_r}]$$
(3)

将式(2)带入式(3)中,化简计算得到:

$$t = \frac{L}{c(\ln R - \alpha L)} \tag{4}$$

通常谐振腔的腔镜反射率都高于 99.99%, 所以

 $\ln R \approx R - 1$ 。带入式(4),进行化简计算。

可得有介质吸收时的衰荡时间为:

 $\tau = \frac{L}{c(1-R+\alpha L)}$ (5) 无介质吸收时的衰荡时间,即空腔衰荡时间为: $\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}$ (6) 联立式(5)和(6)可得到介质的吸收系数: $\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}\right)$ (7)

1.2 CRDS 实验装置

文中所建立的 CRDS 装置如图 2 所示,近红外可 调谐半导体 (DFB) 激光器发射的激光, 先经过光纤光 隔离器 OI (美国 Thorlabs 公司, IO-H-1505APC),再 进入声光调制器 AOM (美国 Brimrose 公司, IPM-200-25-20-1509-2FP),经可调节非球面 FC 准直器(美国 Thorlabs 公司, CFC-8X-C) 准直, 进入由两块曲率半 径为1m,反射率为99.99%(中心波长为(1510±50) nm) 的镜片组成的光学谐振腔。透过谐振腔的光经另一个准 直器准直,进入光电探测器。探测器将光信号转化为电 信号后,分为两路,一路进入触发电路,与预先设定的 阈值电压进行比较,输出脉冲信号,实现对 AOM 的触 发, AOM 通过外接调制信号实现光路关断; 另一路接 入数据采集卡/示波器 (美国 NI 公司 USB-6356/美国 Keysight 公司 DSOX2024A),用于实时采集衰荡信号。 触发采集的时序,由触发电路输出脉冲信号决定,所有 控制及采集均由计算机完成。



图 2 CRDS 系统实验装置

搭建的 CRDS 装置的实物和三维结构如图 3 所示, 光路和进样管路呈十字交叉结构。箭头表示光路的行进 方式,光路的进入端与输出端呈对称分布,均由两面反 射镜和一个准直透镜构成。激光经准直透镜准直后,经 两面反射镜反射,进入谐振腔,透过光经另外两面反射 镜反射,被另外一个准直透镜聚焦后,耦合到光纤中。 待测物质通过一根石英进样管进入光腔,光腔的后端连 接一个真空计检测腔内压力,通过控制抽气泵前针阀的 开口大小,实现对腔内压力的控制与调节。



图 3 CRDS 系统光路结构实物及模型

1.3 触发电路工作原理

触发电路的工作流程如图 4 所示,其用途是对光路 进行关断,进而产生衰荡信号。输入信号经放大器放大, 进入比较器与阈值电压进行比较,产生触发信号,并触 发定时器,产生脉冲信号,脉冲信号经过反相器反向输 出,最后经过隔离器输出。在此过程中,可通过外围电 路调节阈值电压和脉冲信号的脉宽。



触发电路的工作时序如图 5 所示,假设输入信号是 一个脉冲信号,经过放大器后,仍是一个脉冲信号。通 过阈值调节电路,设定阈值电压,与放大器的输出信号 进行比较。若输出信号的电压大于阈值电压,则比较器 输出低电平,触发定时器,产生脉宽可调的高电平信号。 使用反相器对高电平进行反相处理,得到可以触发 AOM 的低电平信号。再经过隔离器,防止外界信号对触发电 路造成干扰,信号不变,最终产生脉宽可调的触发信号。



1.4 衰荡信号产生原理

基于上述触发电路的工作原理, CRDS 产生衰荡信 号的时序如图 6 所示。在扫描电压的作用下, 光信号与 谐振腔发生共振, 产生光强最大的单模信号, 与触发电 路阈值电压比较。当光强达到设定阈值时, 产生一定脉 宽的触发信号, 触发 AOM 对光路切断, 导致光强衰减, 产生衰荡信号。



2 结果及分析

2.1 空腔衰荡信号测量

衰荡时间拟合直接决定了测量结果的准确性。根 据裴世鑫等^[18]的研究结果, 触发电路触发 AOM 的下 降沿信号存在一定延迟时间。因此文中选取触发信号 下降沿结束点作为拟合起始点,对衰荡信号进行 e 指 数拟合,通过多次拟合取平均值的方法,可以准确获 得衰荡时间。

采用的 e 指数拟合公式为:

 $y = A_1 \cdot \exp^{t_1} + y_0$ (8)式中: t₁就是衰荡信号对应的衰荡时间,

该研究是通过测量 N₂,获得空腔衰荡信号的衰荡 时间,测量结果如图7所示。从图7中的局部放大图可 以看出,衰荡信号拟合结果很好(R^2 为0.9989),拟合 得到的衰荡时间为 3.75 µs, 即该系统的空腔衰荡时间 为 3.75 µs。



空腔衰荡信号及相应的衰荡时间 图 7

根据之前的研究, CRDS 技术可用于测量腔镜的反 射率。由式(6)可知,当确定空腔衰荡时间后,谐振 腔长和光速为常数,可以反推出腔镜的反射率 R,其具 体表达式为:

$$R = 1 - \frac{L}{c\tau_0} \tag{9}$$

将有效腔长长度(20 cm)、空腔衰荡时间(3.75 μs) 和光速 $(3.0 \times 10^8 \text{ m/s})$ 带入式 (9),得到腔镜的反射 率 R=99.982%。该值与生产商标称的反射率值(99.99%) 相当,验证了该系统衰荡信号测量的准确性。根据测量 的腔镜的实际反射率和系统的有效腔长,计算得到了该 系统的有效吸收光程为1.1 km。

水汽吸收测量 2.2

DFB 激光器的输出波长与温度和注入电流有关,通 过测量波长随温度和电流的变化关系,对标定曲线进行 拟合,可以建立温度和电流条件与输出波长的函数关 系。标定结果显示,温度变化范围为 8~44 ℃,电流变 化范围为 10~90 mA 时,激光器的输出波长范围为 6617~6630 cm⁻¹;温度范围为 12~14 ℃时,对应的输出 波长为 6626.37~6628.45 cm⁻¹。本研究选取 12~14 ℃, 作为实验中激光器的温度,通过调节电流,实现不同波 长的扫描。根据确定的波长调节范围,查找 HITRAN 数 据库,选取介于波长调谐范围内的水吸收谱线。在 6625.5~6629 cm⁻¹ 范围内,数据库中的吸收谱线如图 8 所示。



图 8 HINTAN 数据库中 H₂O 在 6625.5~6629 cm⁻¹ 内的吸收线强

通过对比图 8 中的吸收谱线,可以看出,在 6627.72cm⁻¹ 处,无其他水汽吸收谱线干扰,而且水汽 的吸收线强最大,达到 2.51×10⁻²³ cm⁻¹/(molec·cm⁻²), 故选取此条谱线用于水汽吸收测量。通过对比波长标定 曲线,最终确定激光控制器的工作条件,设定温度为 12 ℃,调节电流范围为 40~90 mA。

在固定的腔内压力(~10 kPa)条件下,采用鼓泡 法产生高浓度的水汽,再与空气混合,最后通过调节混 合比例产生三种不同浓度的水汽。在波长扫描范围 (6627.1~6628.1 cm⁻¹)内,不同浓度水汽的衰荡时间 和吸收系数谱分布如图9所示。浓度1对应的水汽浓度 全部由鼓泡法产生,浓度2是鼓泡法与空气1:1混合 条件下对应的水汽浓度,浓度3对应的是空气中水汽浓 度。图 9 中空心点为实验测量值,相应的实线为高斯函 数拟合的结果。可以看出,对于不同浓度的水汽,其衰 荡时间和吸收系数谱分布不同。对比分析可知, 随着水 汽浓度的逐渐升高,光腔的衰荡时间逐渐降低,说明其 光强衰减越快,对应的吸收系数逐渐增加,证明了该系统能准确测量水汽分子的吸收。



水汽的吸收系数

2.3 可行性讨论

根据 Thiebaud 和 Fittschen 的研究结果^[3],在该系 统的波长调谐范围(6625~6626 cm⁻¹)内,存在 HO₂自由基的吸收。根据其报道的吸收截面和衰荡时间,计 算了 HO₂的吸收系数。此外,通过 HITRAN 数据库查 找,在此波段,NH₃、C₂H₂、H₂O 等分子也存在吸收。利用 Thiebaud 和 Fittschen 报道的 CRDS 装置腔长(78 cm)作为吸收光程,在6650 Pa(与 HO₂测量条件一致)的压力条件下,模拟了常温下上述三种分子对应的吸收 系数,结果如图 10 所示。可以看出,在此波段,这三种分子和 HO₂自由基均存在较强的吸收,后期可将该 系统应用于这三种分子以及 HO₂自由基的探测。



参考文献:

- [1] 王丹,胡仁志,谢品华,等. 基于 CRDS 系统对北京夜间大气边界层 NO₃ 自由基观测与分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 3097-3102.
- [2] ASSAF E, FITTSCHEN C. Cross Section of OH Radical Overtone Transition near 7028 cm⁻¹ and Measurement of

the Rate Constant of the Reaction of OH with HO₂ Radicals[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120(36): 7051-7059.

- [3] THIEBAUD J, FITTSCHEN C. Near Infrared CW-CRDS coupled to Laser Photolysis: Spectroscopy and Kinetics of the HO₂ Radical[J]. Applied Physics B—Lasers and Optics, 2006, 85: 383-389.
- [4] 陈兵,周泽义,康鹏,等.光腔衰荡光谱方法探测痕量一氧化碳气体[J].光谱学与光谱分析,2015,35(4):971-974.
- [5] SAPPEY A D, HILL E S, SETTERSTEN T, et al. Fixed-frequency Cavity Ringdown Diagnostic for Atmospheric Particulate Matter [J]. Optics Letters, 1998, 23-(12): 954-956.
- [6] JACKSON D A. The Spherical Fabry-perot Interferometer as an Instrument of High Resolving Power for Use with External or with Internal Atomic Beams[J]. Proeeings of the Royal Society of London. Series A, 1961, 263(1314): 289-308.
- [7] KASTLER A. Transmission d'une Impulsion Lumineuse Parun Interféromètre Fabry-perot[J]. Nouvelle Revue d'Optique, 1974, 5(1): 133-139.
- [8] HERBELIN J M, MCKAY J A, KWOK M A, et al. Sensitive Measurement of Photon Life Time and True Reflectances in an Optical Cavity by a Phase-shift Method[J]. Applied Optics, 1980, 19(1): 144-147.
- [9] ANDERSON D Z, FRISCH J C, MASSER C S. Mirror Reflectometer Based on Optical Cavity Decay Time[J]. Applied Optics, 1984, 23(8): 1238-1245.
- [10] O'KEEFE A, DEACON D A G. Cavity Ring-down Optical Spectrometer for Absorption Measurements Using Pulsed Laser Sources[J]. Review of Scientific Instrments, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [11] ROMANINI D, LEHMANN K K. Ring-down Cavity Absorption Spectroscopy of the Very Weak HCN Ovetne Bands with Six, Seven, and Eight Stretching Quanta[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 99(9): 628-6301.
- [12] SCHERER J J, VOELKEL D, RAKESTRAW D J, et al. Infrared Cavity Ringdown Laser Absorption Specroscopy (IR-CRLAS)[J]. Chemical Physics Letters, 1995, 2452-3): 273-280.
- [13] ZALICKI P, MA Y, ZARE R N, Measurement of the Methyl Radical Concentration Profile in a Hot-filament Reactor[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(1): 144-146.
- [14] 赵宏太,晓军,谨等.用光腔衰荡测定腔镜及镜片的 反射率[J].光电子激光,2001,12(1):71-73.
- [15] 李利平,涛,李刚,等. 超高精细度光学腔中低损耗的 测量[J]. 物理学报, 2004, 53(5): 1401-1405.
- [16] 赵东锋,秦成兵,张群,等.光腔衰荡光谱技术研究 AsH₂ 自由基: Ã²A₁(000)- X̃²B₁(000)[J]. 科学通报, 2009, 54(20): 3190-3197.
- [17] 孙丽琴,陈兵,阚瑞峰,等.高灵敏度快速扫描光腔衰 荡光谱方法探测大气 CH₄ 含量[J]. 光学学报, 2015, 35(9): 338-344.
- [18] 裴世鑫,雷佳捷,赵卫雄,等.光腔衰荡光谱系统设计 与信号分析[J].西北师范大学学报(自然科学版), 2017,53(6):42-46.