

基于 DFB 型半导体激光器的腔增强吸收光谱研究*

裴世鑫^{a,b**}, 高晓明^a, 崔芬萍^{a,b}, 黄伟^a,

杨颢^a, 邵杰^a, 黄腾^a, 赵卫雄^a, 张为俊^a

(a. 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;

b. 南京信息工程大学物理系, 南京 210044)

摘要: 介绍了用 DFB 型可调谐半导体激光器做光源的腔增强吸收光谱(TDL-CEAS)技术. 简要介绍了腔增强吸收光谱的发展和实验设计, 从法布里-珀罗腔的角度解释了腔增强吸收光谱的有效吸收路径, 阐述了腔增强吸收光谱具有高灵敏度的主要原因是腔内介质能够获得很长的吸收光程; 用中心波长为 1.573 μm 的 DFB 型可调谐近红外半导体激光器做光源, 用两块高反射率平凹透镜(1.573 μm 附近, 反射率约 99.4%, 凹面曲率半径为 1 m)组成的光学谐振腔做吸收池, 采用同时扫描激光和谐振腔的方法, 在 34 cm 长的吸收池内测得了 CO_2 分子在 1.573 μm 附近的弱吸收谱线, 探测灵敏度达 $1.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. 实验结果表明, 腔增强吸收光谱具有灵敏度高、分辨率高、实验装置简单、易于操作等优点.

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

Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy Based on a Tunable DFB Diode Laser*

Pei Shixin^{a,b**}, Gao Xiaoming^a, Cui Fenping^{a,b}, Huang Wei^a,

Yang Yong^a, Shao Jie^a, Huang Teng^a, Zhao Weixiong^a, Zhang Weijun^a

(a. Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031;

b. Department of Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044)

Abstract The Cavity enhanced absorption spectroscopy based on a tunable DFB diode laser (TDL-CEAS) was described. A brief introduction of cavity enhanced absorption spectroscopy development and experimental scheme was given, the effective absorption path of the medium in the optical cavity was interpreted from the way of Fabry-Perot cavity. It is pointed out that the main reason why CEAS has high detection sensitivity is that the medium in the cavity can get a long absorption path. A tunable DFB diode laser which center wavelength is 1.573 μm was used as the light source, and an optical cavity which consists of two high reflectivity mirrors (near 1.573 μm , R about 0.994) separated at a distance of 34 cm was used as the absorption cell. Laser radiation was coupled into the optical cavity via accidental coincidences of laser frequency with the cavity mode when scanning the cavity and the laser. An absorption spectrum of carbon dioxide near 1.573 μm was obtained and a detection sensitivity of about $1.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ was achieved. It is experimentally demonstrated that the CEAS is a highly sensitive and high resolution spectrum technology, and it has the advantage of simple experimental setup and easy operation.

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (2004AA825100) and Natural Science Foundation of Anhui Province (03045301).

** Corresponding author, Email: peishixin@nuist.edu.cn Received 31 August 2004; in final form 24 January 2005.

Key words Spectroscopy, CEAS, CRDS, TDL

1 引言

衰荡吸收光谱(CRDS)^[1-4]技术的出现弥补了传统的直接吸收光谱的缺陷. 它既保持了传统吸收光谱技术的优点, 又解决了传统吸收光谱中的吸收路径问题, 不但具有吸收路径长, 实验装置简单, 易于操作, 适用范围广等优点, 而且其测量结果不受光源输出能量起伏的影响, 特别适合于弱吸收测量和定量吸收测量. 因此, 它很快被用到气相状态下的分子、原子体系的光谱测量, 如分子的泛频吸收光谱测量^[5]、自由基反应动力学的光谱研究^[6]、团簇吸收光谱研究^[7]等.

随着连续激光在衰荡吸收光谱中应用, 衰荡吸收光谱的发展出现了一个新的方向, 即所谓的连续波衰荡吸收光谱(cw-CRDS). 在cw-CRDS中, 除了测量激光在谐振腔内的衰荡时间外, 还可以通过测量激光透过谐振腔后的光信号强度^[8]、旋光度^[9]等光学参量来得到腔内介质的吸收信息. 1998年, 德国人 Engeln 等提出了腔增强吸收光谱(CEAS)的概念^[8].

腔增强吸收光谱技术将传统吸收光谱和衰荡吸收光谱^[9]的基本思想相结合, 简化了衰荡吸收光谱的实验装置, 使测量方法更加简单. 通过测量激光透过谐振腔后的光信号强度, 得到腔内介质的吸收光谱. 我们将已经商业化的可调谐半导体激光器与高精密光学谐振腔相结合, 采用同时扫描激光波长和谐振腔腔长的方法进行了腔增强吸收光谱实验, 得到了CO₂分子在6358.65 cm⁻¹附近的微弱吸收光谱, 获得了较高的探测灵敏度.

2 实验原理

从理论上来说, 腔增强吸收光谱中的吸收池可以看成是一个长间距法布里-珀罗腔. 当激光与谐振腔之间满足共振匹配关系时, 激光被耦合到谐振腔内, 如果腔内有吸收介质存在, 激光透过谐振腔后的振幅强度可以表示成^[10]

$$\frac{A_t(\nu)}{A_0(\nu)} = \frac{t_1 t_2 \exp\left(\frac{i2\pi c t}{\lambda}\right) \exp\left(\frac{i2\pi n L}{\lambda}\right) \times \exp\left[\frac{\alpha(\nu)L}{2}\right]}{1 - r_1 r_2 \exp\left(\frac{i4\pi n L}{\lambda}\right) \exp[-\alpha(\nu)pL]} \quad (1)$$

式中, $A_0(\nu)$ 为入射激光的振幅; $A_t(\nu)$ 为透射激光的振幅; λ 为激光波长; L 为谐振腔的长度; n 为腔内介质的折射系数; $\alpha(\nu)$ 为介质的吸收系数; p 为腔内介质的压力; t_1 、 t_2 、 r_1 、 r_2 分别为腔镜的振幅透射率和反射率; c 为光速; t 为时间.

如果腔内介质的单程吸收损耗 $\alpha(\nu)pL$ 远远小于1, 且腔镜的振幅反射率接近于1, 即 $\alpha(\nu)pL \ll 1$, $r_1 \approx r_2 \approx 1$ 时, 激光透过谐振腔前后的强度为:

$$\frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{T_1 T_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \times \left[1 + \frac{\alpha(\nu)pL\sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}}\right]^{-2} \quad (2)$$

式中, $I_0(\nu)$ 为入射激光的强度; $I_t(\nu)$ 为透射激光的强度; T_1 、 T_2 、 R_1 、 R_2 分别为腔镜的光强透射率和反射率.

如果谐振腔的两个腔镜相同, 在腔镜的透射损耗和散射损耗与腔内介质的吸收损耗相比可以忽略不计的条件下, 可以将(2)式写成:

$$\frac{\Delta I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - \left[1 + \frac{\alpha(\nu)pLR}{1 - R}\right]^{-2} \quad (3)$$

如果腔内介质的单程吸收损耗远远小于空腔时的损耗, 即 $\alpha(\nu)pLR \ll 1 - R$, 将式(3)用泰勒级数展开得:

$$\frac{\Delta I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{2\sqrt{R}}{1 - R} \alpha(\nu)pL \quad (4)$$

在激光光谱学中, $\frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R}$ 为谐振腔的精细度, 用 F 表示. 将 $\frac{\sqrt{R}}{1 - R} = \frac{F}{\pi}$ 代入(4)式, 得:

$$\frac{\Delta I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{2F}{\pi} \alpha(\nu)pL \quad (5)$$

将(5)式与传统吸收光谱中的朗伯-比尔定律相比, 多出了一个系数 $2F/\pi$, 这就是说, 在腔增强吸收光谱中, 腔内介质的有效吸收路径为:

$$L_{\text{eq}} = 2FL/\pi \quad (6)$$

从(6)式可以看到, 腔增强吸收光谱的有效吸收路径比传统的直接吸收光谱增强了 $2F/\pi$ 倍. 对于腔增强吸收光谱来说, 谐振腔的 F 是一个很大的值, 所以这种光谱技术的实际吸收路径很长, 具有很高的探测灵敏度.

3 实验装置

腔增强吸收光谱的实验方案有许多相关介绍^[8,9,11]. 图1是腔增强吸收光谱实验装置示意图, 一台DFB封装的可调谐近红外半导体激光器作光源, 激光器由LDC-3724B型激光电源(ILX lightwave公司)控制, 当激光器的工作温度为19.41℃、注入电流为70.36 mA时, 输出波长为6358.654 cm⁻¹. 将激光器的输出激光用光纤分束器分成两束, 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, 另一束先通过一个光隔离器, 再经过光纤准直器聚焦后耦合到由两块平面镜(M1和M2, 凹面的曲率半径约为1 m, 在1.573 μm附近, 腔镜反射率约为99.4%)组成的长为34 cm的高精密光学谐振腔. 将腔镜M2固定在一个压电陶瓷管(Φ30 mm × 26 mm × 35 mm, 香港功

能陶瓷有限公司)上, 用一台函数发生器(DF1641型)给压电陶瓷管提供周期性变化的工作电压(-15 ~ +15 V), 通过压电陶瓷管的伸缩振动来调节腔镜M2的位置, 从而起到扫描腔长的作用, 腔镜M2的位置具有很高的精度, 即使只有很小的位移也可以使谐振腔的状态发生变化, 偏离原来的共振状态. 因此, 可以通过扫描压电陶瓷的工作电压使激光有效的耦合到谐振腔内. 在扫描谐振腔的同时, 用另一台函数发生器(GFG-8019G型)周期性的改变激光器的工作电流, 从而实现激光的波长扫描. 将透过谐振腔的激光经透镜聚焦后用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(Tektronix公司, TDS3054型)显示并采集, 最后将示波器采集到的数据通过RS232接口传入计算机做进一步处理.

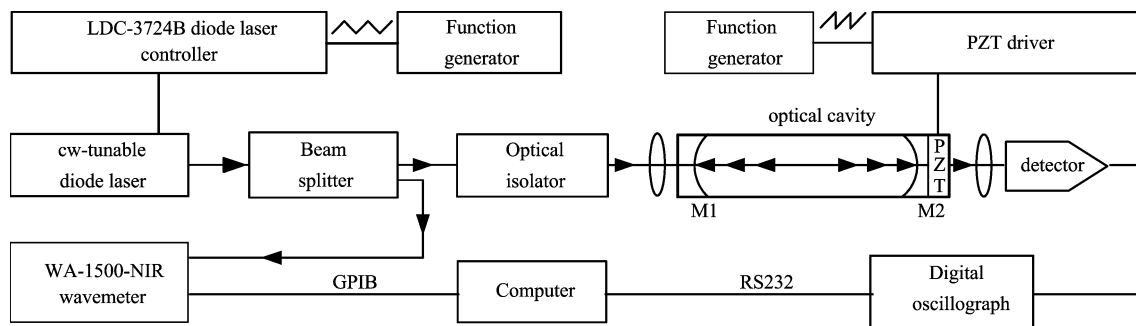


图1 腔增强吸收光谱实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the CEAS experimental setup

实验中, 仔细调节GFG-8019型函数发生器的输出电压, 使激光器的输出波长在很小的光谱范围内(0.24 cm⁻¹)以很低的频率(0.01 Hz)变化; 调节DFG1641型函数发生器的工作频率, 使腔镜M2以相对较高的频率(40 Hz)在平衡位置附近振动, 当激光与谐振腔之间满足共振耦合关系时, 激光被耦合到谐振腔内, 并在腔内多次来回反射, 反射次数依赖于腔镜的反射率. 腔增强吸收光谱避免了连续波衰荡吸收光谱(cw-CRDS)中需要采用电光或声光元件^[12-14]的麻烦, 也不需要特殊稳定的激光器, 整个实验装置更简单, 操作更方便.

4 结果与分析

谐振腔的调节是腔增强吸收光谱技术中的关键环节, 腔的精细度直接决定着腔内介质的吸收光程

和系统的探测灵敏度. 图2表示谐振腔的调节过程中, 在激光波长不变的情况下, 扫描腔长时激光透过

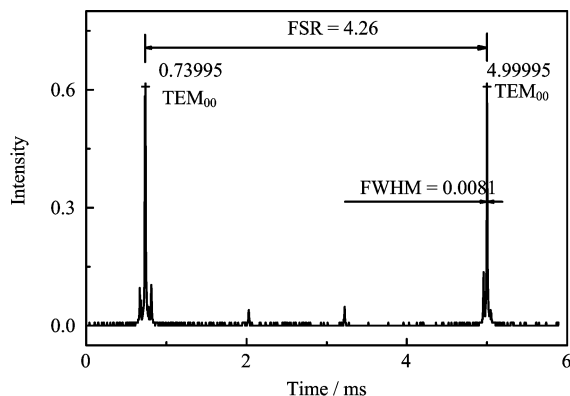


图2 扫描腔长时谐振腔的透射谱线

Fig. 2 Intensity of light exiting the cavity as the resonant frequency of the cavity is varied by changing its length

谐振腔的强度随时间的变化曲线. 由谐振腔透射的自由光谱区 FSR 与峰值半高宽 FWHM 的关系^[15], 得出腔的精细度 F 为 526, 由此得到腔镜反射率 R 为 99.38%, 这与厂家提供的大约 99.4% 的反射率相当, 我们认为谐振腔的调节达到了比较理想的状

态. 根据(5)式, 图 2 中透射峰的强度与腔内介质的吸收系数 $\alpha(\nu)$ 有关, 当腔内介质没有吸收时, 谐振腔的透射峰较强, 而在吸收峰附近, 由于介质的吸收, 透射峰的强度则减弱, 所以, 在吸收谱线的附近扫描激光可得到腔内介质的吸收光谱(图 3).

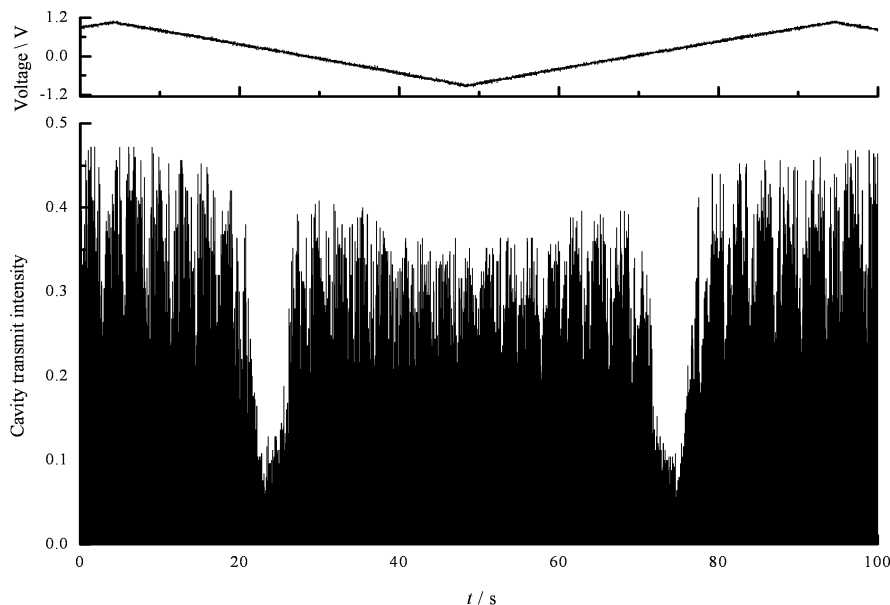


图 3 同时扫描腔长和波长时的谐振腔透射

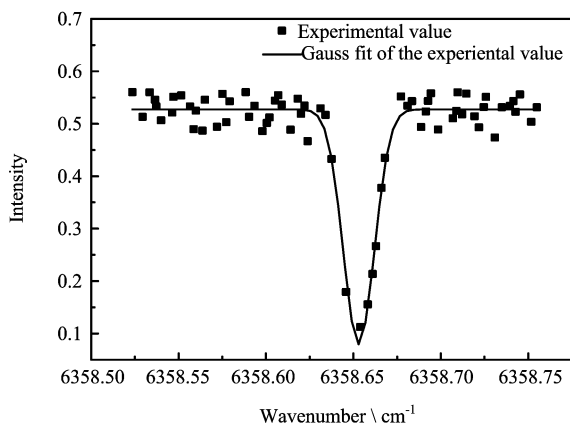
Fig. 3 The cavity transition as scanning the cavity and the diode laser

图 3 是在 CO_2 的压力为 1 kPa 时, 在 6358.65 cm^{-1} 附近扫描激光波长, 同时扫描腔长时得到的透射谱图. 图中的三角波是扫描激光的电压随时间的变化曲线, 另一组曲线表示谐振腔的透射随时间的变化, 也就是谐振腔的透射随激光波长的变化关系. 从图中可以看到, 在扫描激光电压的下降沿和上升沿, 都能观察到腔内介质的吸收, 这是因为在扫描激光的一个周期内, 激光能够两次扫过吸收峰. 这里值得注意的是, 虽然能够观察到明显的吸收, 但探测器所接收到的光信号不是很稳定, 这种不稳定是因为两个方面的原因造成的, 一是激光器的输出功率随注入电流的变化而变化, 因为激光器的波长调谐是通过工作电流的扫描来实现的, 而工作电流的变化会使激光器的输出功率发生变化, 从而使探测器接收到的光信号强度发生起伏变化, 这种起伏变化可以通过激光器的输出功率与注入电流的关系得到校正; 另一个原因是激光与谐振腔耦合时的不稳定性造成, 因为激光与谐振腔的耦合需要满足腔长 L 是半波长 $\lambda/2$ 的整数倍这一关系, 它对于谐振腔的精度要求很高, 任何微小的变化都会使激

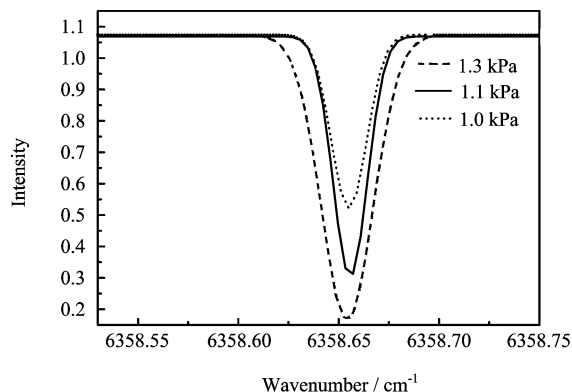
光与谐振腔偏离原来的共振状态, 所以外界条件的干扰(如温度的变化, 机械不稳定性等)是造成谐振腔透射不稳定性另一个因素, 这也是限制腔增强吸收光谱探测灵敏度的一个很重要的因素, 这种影响只有通过将多次测量平均的方法得到改善.

取扫描激光电压变化的半个周期所对应的谐振腔的透射谱峰, 校正电流的变化对激光器输出功率的影响, 将 5 次测量结果平均, 然后提取透射的峰值点作图, 就可以得到腔内介质的吸收光谱. 图 4 是 CO_2 在 6358.654 cm^{-1} 附近的腔增强吸收光谱, 腔内 CO_2 的压力为 1 kPa, 谱线的信噪比为 5, 用 Gaussian 函数对测量结果进行线形拟合, 得到的谱线宽度为 0.0135 cm^{-1} , 从 Hitran96 数据库中查得该条谱线的吸收强度为 $1.816 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}/\text{cm}^2)$, 得到谱线的吸收截面为 $1.56 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$, 如果将信噪比为 2 时 CO_2 的压力作为该系统的探测灵敏度, 得到系统能探测到的 CO_2 的最小压力为 0.4 kPa, 相应 CO_2 的分子数密度为 $1.06 \times 10^{15} \text{ molecule}/\text{cm}^3$, 由此得到系统的探测灵敏度约为 $1.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

为了考察腔增强吸收光谱技术的定量吸收, 我

图4 1 kPa 时 CO₂ 的腔增强Fig. 4 CEAS of CO₂ at the pressure of 1 kPa

们测量了不同压力下 CO₂ 的吸收情况. 给谐振腔内充入不同压力的 CO₂, 分别保持腔内 CO₂ 的压力为 1.3、1.1 和 1 kPa, 用同样的数据采集和处理方法, 得到不同浓度下 CO₂ 的腔增强吸收, 将测量结果用 Gaussian 曲线进行线性拟合, 如图 5 所示, 从图中可以看到两点信息: 一是气态分子吸收谱线的碰撞展宽效应, 压力越高, 线宽越宽; 二是气体吸收与压力的关系, CO₂ 的压力越高, 吸收越强.

图5 不同压力下 CO₂ 的腔增强吸收Fig. 5 CEA spectrum of CO₂ at different pressures

应该指出的是, 在腔增强吸收光谱中, 系统的探测灵敏度与腔镜的反射率直接相关, 这是因为腔镜的反射率越高, 激光在腔内的反射次数就越多, 腔内介质的吸收路径就越长, 系统的探测灵敏度也就越高. 例如我们实验中用到的腔镜反射率为 99.4% 左右, 根据 (6) 式, 在 33.4 cm 长的谐振腔内, 腔内介质的有效吸收路径可以达到 112 m. 如果腔镜的绝对反射率达 99.99% 时, 在相同长度的谐振腔内, 腔

内介质的有效吸收路径则可以达到 3.34 km. 所以选择高反射率腔镜能够极大的提高腔增强吸收光谱系统的探测灵敏度.

5 结论

本工作是将小巧、价廉、易得的分布反馈式近红外可调谐半导体激光器和高精密光学谐振腔相结合, 实现了 CO₂ 分子的腔增强吸收光谱测量, 得到了初步的测量结果, 为今后我们对烟雾腔中 OH 自由基的测量奠定了基础. 实验结果表明, 这种新型的光谱技术不需要采用任何电光或声光开关元件, 实验装置简单; 探测灵敏度高, 可以作为测量气态分子吸收特性和微量气体吸收的光谱技术, 容易实现定量测量, 具有广阔的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Liu Y L (刘永林), Xu S C (许树成), Zhang L (张磊). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 513
- [2] Xu Y (徐勇), Sang F T (桑凤亭). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 561
- [3] Dai D X (戴东旭), Sun F G (孙福革), Kang L (康路). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10**: 481
- [4] Anthony O'Keefe, David A G. *Deacon. Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**: 2544
- [5] Romaniini D, Lehmann K K. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 633
- [6] Yu T, Lin M C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 4371
- [7] Anthony O'Keefe, Scherer J, Cooksy A L, Sheeks R, Heath J, Saykally R J. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **172**: 215
- [8] Richard Engeln, Giel Berden, Rudy Peeters, Gerard Meijer. *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69**: 3763
- [9] He Yabai, Orr Brian J. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **319**: 131
- [10] Livio Gianfrani, Richard Fox W, Leo Hollberg. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**: 2247
- [11] Cheung A S C, Tongmei Ma, Hongbing Chen. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **353**: 275
- [12] Anthony O'Keefe, James J. Scherer, Joshua B. Paul. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **307**: 343
- [13] Romaniini D, Kachanov A A, Sadeghi N. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **264**: 316
- [14] He Yabai, Hippler M, Qquack M. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **289**: 527
- [15] Li J (李健), Zhuo Z (卓壮), Wu L A (吴令安). *J. Optoelect. Laser* (光电子激光), 1995, **6**: 359